



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales

## IDENTIFICACIÓN DE ÁREAS PRIORITARIAS DE RESTAURACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSÉNICO Y METALES PESADOS EN EL SITIO MINERO Y METALÚRGICO DE VILLA DE LA PAZ - MATEHUALA, S.L.P. (MÉXICO)

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Presentada por:

**M.C. Israel Razo Soto**

Comité tutelar:

**Dr. Marcos G. Monroy Fernández (Director de tesis)**

**Dr. Javier G. Castro Larragoitia (Asesor)**

**Dr. Fernando Díaz-Barriga Martínez (Asesor)**

Becado por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca No. 158147)

Tesis financiada por el proyecto FOMIX SLP 2002-C01-5452 "Evaluación de las opciones de estabilización in situ de arsénico y metales pesados (Pb, Zn y Cu) en suelos contaminados del distrito minero Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P.".

San Luis Potosí, S.L.P.

Marzo del 2006

El trabajo experimental y la publicación de esta tesis fueron financiados por el Fondo Mixto Gobierno del Estado San Luis Potosí – CONACYT 2002-5452. La beca de manutención de Israel Razo Soto fue otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca no. 158147).

El desarrollo experimental de esta tesis se realizó en el laboratorio de Toxicología Ambiental de la Facultad de Medicina y en el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Metalurgia, ambos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

*A Saúl, Santiago e Izanami*

*A mis padres y hermanos*

*A todas las demás personas que amo*

*Quiero extender mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me guiaron, aconsejaron y apoyaron durante el desarrollo del presente trabajo.*

## Resumen general

El Distrito Minero Santa María de la Paz se localiza en los Municipios de Villa de la Paz y Matehuala, en el margen norte del estado de San Luis Potosí. Como consecuencia de las intensas actividades minero-metalúrgicas desarrolladas en este sitio por más de 200 años, se han generado grandes volúmenes de residuos mineros y de fundición que se han dispuesto dentro y en las cercanías de Villa de la Paz y Matehuala sin un debido control de su dispersión hacia el ambiente. Esto ha provocado que extensas áreas de suelos urbanos y rurales se encuentren contaminados por elementos potencialmente tóxicos (As, Pb, Cd, Cu y Zn, principalmente).

Estudios epidemiológicos realizados en la población infantil han demostrado elevados riesgos para la salud en Villa de la Paz, ya que los niños de esta localidad se encuentran altamente expuestos a As y Pb. En contraste, la población infantil de Matehuala presentó una menor exposición a los mismos elementos. El suelo contaminado ha sido señalado como una importante ruta de exposición para los niños del sitio, por lo que se considera preciso aplicar un programa de intervención para reducir los riesgos para la salud, el cual deberá incluir la restauración de suelos contaminados.

Como una etapa preliminar del diseño del programa de intervención en este sitio, se consideró identificar las áreas en donde la restauración de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos (EPT) fuera prioritaria para lograr una adecuada reducción de los riesgos para la salud. Para esto, se decidió realizar un análisis del riesgo para la salud que representaba la exposición de suelos contaminados para la población infantil y así identificar aquellas áreas en donde se presentaran los mayores riesgos. Entonces, el objetivo central de este trabajo fue la identificación de áreas prioritarias de restauración de suelos contaminados considerando el riesgo para la salud que representan.

Para alcanzar su objetivo, este proyecto fue desarrollado en cuatro etapas que incluyeron: (1) la evaluación de la contaminación por EPT de suelos superficiales y a diferentes profundidades; (2) la identificación de fases sólidas portadoras de EPT en suelos contaminados; (3) la evaluación de la bioaccesibilidad de EPT en suelos contaminados; y (4) la identificación de las áreas prioritarias de intervención mediante un análisis espacial del riesgo para la salud.

Para cumplir con la primera etapa, se construyeron mapas de iso-concentración aplicando un análisis geoestadístico de las concentraciones de EPT de 350 muestras de suelo. Los resultados confirmaron que el arrastre de residuos a través de arroyos intermitentes desde las presas de jales recientes, es la principal ruta de dispersión de los contaminantes. Sin embargo, se lograron identificar a los depósitos de residuos de mina históricos (terreros) y a las emisiones de fundiciones de Pb que operaron dentro del área de estudio, como otras importantes fuentes de contaminación de suelos. Además, fue posible determinar la extensión de la contaminación por As y Pb en los márgenes N y E de la ciudad de Matehuala, donde se sospechaba un importante impacto por la acumulación de jales transportados a través del arroyo "La Paz". Además, el análisis de muestras de suelo a diferentes profundidades reveló que las concentraciones más elevadas de EPT se presentan entre los primeros 10 y 30 cm del suelo, dependiendo del sitio de muestreo. Pero, en algunos sitios de muestreo se identificaron concentraciones relativamente elevadas de EPT en las secciones más profundas (>30 cm). Estas concentraciones se discuten con respecto a dos posibles causas: (1) anomalías geoquímicas naturales; y (2) la migración vertical de los contaminantes desde la superficie del suelo.

En la segunda etapa se realizó la caracterización por MEB de suelos contaminados del área de estudio para identificar las principales fases portadoras de As y Pb. Los resultados aportaron importante información que fortalece aún más la evidencia de que la contaminación de suelo de Villa de la Paz y Matehuala es atribuible a diferentes fuentes asociadas a las actividades minero-metalúrgicas que se han desarrollado en el área de estudio. Así, las principales fases de As y Pb identificadas en el caso de las áreas impactadas por residuos de mina, se identificó arsenopirita [FeAsS] como la principal fase portadora de As, la cual se presenta comúnmente alterada a arseniatos férricos complejos. En contraste, las principales especies portadoras de As identificadas en suelos de Matehuala corresponden a arseniatos de Pb-Ca, así como sulfatos y carbonatos de Pb-Fe (Cu) con concentraciones variables de As. En el caso del Pb, las fases más representativas de suelos contaminados por residuos de mina corresponden a mimetita [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] y galena [PbS], esta última presentando alteraciones a cerusita [PbCO<sub>3</sub>] y anglesita [PbSO<sub>4</sub>]. Mientras que en las áreas impactadas por fundiciones se identificaron sulfatos y carbonatos de Pb complejos.

En la tercera etapa de este proyecto se evaluó la bioaccesibilidad de EPT en muestras de suelo superficial. Los resultados obtenidos indicaron importantes diferencias en la

bioaccesibilidad de As entre suelos contaminados por residuos de mina (10 %) y aquellos impactados por fundiciones (45 %). En contraste, no se observaron diferencias entre las bioaccesibilidades de Pb, Cd, Cu y Zn en estos suelos. La bioaccesibilidad de Pb en suelos afectados por residuos de mina fue más elevada de lo esperado (50%). Estos resultados son discutidos con respecto a las especies portadoras de As y Pb identificadas en suelos. Además, se evaluó la bioaccesibilidad en muestras de suelo no contaminado enriquecidas con minerales y compuestos químicos similares a las fases portadoras de As y Pb presentes en los suelos. Así, la limitada bioaccesibilidad de As en suelos impactados por residuos de mina podría explicarse por la presencia de arsenopirita y arseniatos férricos, mientras que la presencia de mimetita, así como de anglesita y cerusita como productos de alteración de la galena, explicaría la relativamente elevada bioaccesibilidad de Pb en estos suelos.

En la etapa final, se identificaron las áreas prioritarias de intervención en suelos contaminados mediante un análisis del riesgo dirigido a la población infantil. Para ello, las muestras de suelo superficial empleadas para la elaboración de mapas de dispersión, fueron consideradas puntos potenciales de exposición y las concentraciones de As y Pb registradas en cada muestra se emplearon para estimar las dosis teóricas de exposición de As, y los niveles de plomo en sangre (PbB), asociados a la ingestión de estas muestras de suelo. Para mejorar la precisión de estas estimaciones, los datos de bioaccesibilidad gástrica obtenidos por el método PBET fueron utilizados para ajustar las concentraciones totales de As y Pb en concentraciones bioaccesibles.

Posteriormente se realizó un análisis geoestadístico de los datos de la estimación de riesgo para generar mapas de riesgo mediante la interpolación de datos en áreas no muestreadas. Estos mapas permitieron definir espacialmente las áreas de mayor riesgo para las poblaciones infantiles, las cuales se consideran prioritarias para su intervención con propósitos de reducir los riesgos.

De esta manera, las áreas de mayor riesgo por exposición a As y Pb, coincidieron en el área urbana de Villa de la Paz. Además, se identificaron áreas con niveles de riesgo inaceptables en la col. Real de Minas, la comunidad El Nuevo Carmen y en el límite N de Matehuala. También se presentaron riesgos inaceptables en áreas rurales, pero por estar despobladas, no se consideran prioritarias. Caso contrario es el de las áreas conurbanas al N de Matehuala, las cuales se consideran áreas de potencial crecimiento para esta ciudad y entonces, la limpieza de suelos debe ser considerada antes de iniciar trabajos de urbanización.

# Abstract

The Mining District of Santa Maria de la Paz is located in the municipalities of Villa de la Paz and Matehuala (San Luis Potosí, Mexico). At this site, the intensive mining-metallurgical activities developed during more than 200 years, have generated large amounts of mine and smelter wastes that have been disposed at the surroundings of Villa de la Paz and Matehuala cities without control or restoration measures that prevent their dispersion to the environment. Thus, large extensions of urban and rural soils have been polluted by potentially toxic elements (As, Pb, Cd, Cu and Zn, mainly).

An epidemiological survey has demonstrated that children from Villa de la Paz are highly exposed to As and Pb demonstrating a high health risk. In contrast, children from Matehuala were less exposed to the same toxic elements. Polluted soil has been identified as an important exposure pathway for children in the study area. Therefore, the restoration of contaminated soil has been identified as an essential stage for an intervention program aimed to reduce health risks.

For decision making purpose, the identification of the higher health risk areas related to soil exposure was considerate a key information to designate priorities for the soil restoration program. Then, the main objective of this project was the identification of high-priority areas for soil restoration by applying a health risk assessment.

In order to address the objective, this project was developed in four stages that included: (1) the assessment of the contamination by As and heavy metals of superficial soils; (2) the mineralogical characterization of As and Pb solid phases in contaminated soils; (3) the determination of As and heavy metals bioaccessibilities in contaminated soils; and (4) a spatial health risk assessment by mapping high risk areas.

In order to complete the first stage, a geo-statistical analysis of the As and metal concentrations from 350 soil samples was conducted to generated contour maps. The results confirmed that the dispersion of mine wastes through intermittent streams from tailings impoundments is the main dispersion route of the pollutants. Nevertheless, the historical mine waste deposits and the emissions of Pb smelters that operated within the study area, were identify as other important pollution sources. In addition, it was possible to determine the extension of the contamination by As and Pb in the margins N and E of Matehuala city, where soil pollution was expected but no confirmed.

The results obtained from the mineralogical characterization of As and Pb solid phases included in the second stage of this research, contributed with important information that confirmed that soils from Villa de la Paz and Matehuala are polluted by different sources associated to the mining-metallurgical activities that have been developed in the study area. Thus, the main phases of As identified in the mining area, were arsenopyrite [FeAsS], which commonly occurs altered to ferric arsenates. In contrast, the main As-bearing species identified in soils impacted by smelter emissions were Pb-arsenates, as well as Pb-Fe (Cu) sulphates and carbonates with variable concentrations of As. In the case of Pb, the most representative phases in the mining area soils were mimetite [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] and galena [PbS], this last one commonly presents alterations to cerussite [PbCO<sub>3</sub>] and anglesite [PbSO<sub>4</sub>]. Whereas in the areas impacted by smelter emissions Pb sulphates and Pb carbonates were identified as the main phases.

Regarding the As and heavy metals bioaccessibility assessment, the results indicated important differences in the bioaccessibility of As between soils contaminated by mine waste (10 %) and those impacted by smelter emissions (45 %). In contrast, important differences between the Pb, Cd, Cu and Zn bioaccessibilities in these soils were not observed. The Pb bioaccessibility in soils polluted with mine waste was unexpected high (50%). These bioaccessibility results are discussed with respect to the As and Pb solid species identified previously in soils, and the results from spiked soils.

Finally, the high-priority areas for soil restoration were identified by an health risk assessment conducted to children from the study area. For this, soil samples used for the contour maps, were considered potential exposure points and the concentrations of As and Pb from each sample were used to calculate the theoretical doses of As, and the blood lead levels (PbB). In order to improve the precision of these estimations, As and Pb bioaccessibilities were used to fit the total concentrations of As and Pb in bioaccessible concentrations. Later, a geo-statistical analysis of the data from the risk assessment was applied to draw risk maps for As and Pb. These maps allowed defining spatially the areas of higher risk for children, which were considered as high-priority areas for soil restoration. Thus, the high-priority areas were the urban area of Villa de la Paz. In addition, areas with unacceptable levels of risk were identified in the Real de Minas and El Nuevo Carmen locality, and also in the suburban areas in N of Matehuala. Unacceptable risk was also identified in rural areas, but since they are uninhabited, they are not considered high-priority areas. In contrast, the soil restoration in the suburban areas of Matehuala is considered a priority, due their potential urbanization.

# CONTENIDO

	Página
<b>RESUMEN GENERAL</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iv</b>
<b>CAPITULO I. Antecedentes</b>	<b>1</b>
I.1. Introducción general	1
I.2. Objetivos y alcances	6
I.3. Caso de estudio: Distrito Minero Santa María de la Paz	7
I.4. Referencias bibliográficas	13
<b>CAPITULO II. Caracterización de la contaminación de suelo por arsénico y metales pesados</b>	<b>16</b>
II.1. Resumen	16
II.2. Introducción	17
II.2. Metodología	20
<u>II.2.1. Muestreo</u>	20
<u>II.2.2. Preparación de muestras y análisis químico</u>	21
<u>II.2.3. Análisis geoestadístico</u>	22
<u>II.2.4. pH y conductividad</u>	26
<u>II.2.5. Análisis de difracción de rayos X</u>	27
II.3. Discusión de resultados	27
II.4. Conclusiones	48
II.5. Referencias bibliográficas	49
<b>CAPITULO III. Caracterización mineralógica de las fases portadoras de arsénico y metales pesados</b>	<b>52</b>
III.1. Resumen	52
III.2. Introducción	53
III.2. Metodología	55
III.3. Discusión de resultados	56

III.4. Conclusiones	70
III.5. Referencias bibliográficas	70
<b>CAPITULO IV. Bioaccesibilidad de arsénico y metales pesados en suelo</b>	<b>73</b>
IV.1. Resumen	73
IV.2. Introducción	73
IV.2. Metodología	78
<u>IV.2.1. Muestreo</u>	78
<u>IV.2.2. Preparación de muestras y análisis químico</u>	80
<u>IV.3.3. Procedimiento del método PBET</u>	80
<u>IV.3.4. Procedimiento del método SBRC</u>	82
<u>IV.3.5. Bioaccesibilidad de As y Pb en suelos enriquecidos con minerales y compuestos puros</u>	82
IV.3. Discusión de resultados	84
IV.4. Conclusiones	104
IV.5. Referencias bibliográficas	105
<b>CAPITULO V. Análisis del riesgo para la salud por exposición a suelo contaminado por arsénico y metales pesados</b>	<b>109</b>
V.1. Resumen	109
V.2. Introducción	110
V.3. Metodología	113
<u>V.3.1. Riesgo para la salud por exposición a suelos contaminados con As</u>	116
<u>V.3.2. Riesgo para la salud por exposición a suelos contaminados con Pb</u>	117
<u>V.3.3. Mapas de riesgo para la salud</u>	119
V.4. Discusión de resultados	121
V.5. Conclusiones	149
V.6. Referencias bibliográficas	150
<b>Conclusiones finales</b>	<b>153</b>

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

### I.1. Introducción general

El hombre siempre ha recurrido a los materiales de su entorno para satisfacer sus necesidades de subsistencia, siendo de especial importancia los de origen mineral. La continua y creciente demanda de estos recursos fue un detonador de la minería, que podría definirse como la actividad dedicada a la extracción de minerales desde la corteza terrestre (UNEP, 2000).

A través de la minería se obtuvieron materiales para la fabricación de herramientas y maquinaria, así como para la producción de sustancias que permitieron avances tecnológicos trascendentales en otras actividades importantes para el hombre, como la agricultura. Además de sus aportaciones en el desarrollo tecnológico, la minería ha sido una de las principales actividades humanas con una importante trascendencia social, cultural, política y económica.

Actualmente, la minería continúa siendo una de las actividades humanas de mayor importancia socioeconómica. La Organización Internacional del Trabajo (OIT, 2006) estima que cerca de 11 millones de personas trabajan en la minería formal, lo cual constituye aproximadamente el 0.5% de la fuerza laboral mundial. Pero, por cada empleo en la minería, hay por lo menos un empleo que depende indirectamente de esta actividad y además, se cree que en la minería informal trabajan entre 11.5 y 13 millones de personas. Si además se considera a los dependientes de los trabajadores, entonces, se estima que cerca de 200 millones de personas dependen directa e indirectamente de la minería como fuente de ingreso (OIT, 2006).

La minería se practica en cualquier parte del mundo, pero se ha reportado que en al menos en 158 países, esta industria contribuye significativamente en la economía nacional (UNEP, 2000), y su importancia sobre otras actividades se acentúa aún más en los países subdesarrollados (IIED, 2002).

La aportación de la minería en la economía de los países subdesarrollados seguramente aumentará en los próximos años debido a la tendencia de migración gradual en la producción de minerales hacia estos países, en gran parte debido a que los depósitos de

minerales de mayor ley prácticamente se han agotado en los países desarrollados, encontrándose aun reservas minerales más ricas en los países subdesarrollados. Además, en los países desarrollados se presentan mayores dificultades y tiempo de trámite para obtener permisos ambientales, mientras que en los países pobres la legislación ambiental es limitada. A esto se suma la importante diferencia del valor de la mano de obra (IIED, 2002). El alcance de esta migración varía ampliamente según los distintos minerales, siendo mayor para algunos metales que para los minerales industriales y materiales de construcción (Moore y Luoma, 1990). Así, durante las últimas décadas, una elevada proporción de minerales son extraídos como recursos naturales no renovables en países subdesarrollados, pero es consumida en los países desarrollados (UNEP, 2000).

Por otra parte, la minería y los procesos metalúrgicos de fundición son fuentes importantes de metales y metaloides (Elementos Potencialmente Tóxicos, EPT, como: As, Pb, Cd, Hg, Se, Sb, Cu, Zn, entre otros) que contribuyen significativamente en la contaminación de aire, agua y suelo (Nriagu y Pacyna, 1988; Madhavan y Subramanian, 2000). Por esta razón, en la última década, las compañías mineras han sido sometidas a una enorme presión para mejorar su desempeño ambiental y reducir estos impactos (IIED, 2002).

La principal causa de contaminación en áreas mineras es el inadecuado manejo de grandes volúmenes de residuos que habitualmente contienen elevadas concentraciones de EPT (Klukanova y Rapant, 1999; Kemper y Sommer, 2002), mientras que la emisión atmosférica de partículas fugitivas representa el principal origen de la contaminación en los procesos metalúrgicos de fundición (Hrask y col., 2000).

La dispersión de estos contaminantes puede afectar severamente todos los compartimentos del ambiente (aire, agua y suelo), pero la contaminación del suelo tienen una especial importancia por ser el principal receptor de EPT, y actuar como un regulador natural del transporte de elementos y sustancias químicas hacia la atmósfera, hidrosfera y biota; además de que su productividad es fundamental para la subsistencia de los humanos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

La contaminación por EPT en áreas mineras y metalúrgicas, activas e inactivas, ha sido ampliamente documentada y se ha demostrado que las concentraciones de estos elementos en suelo son generalmente elevadas (Hudson y col., 1997; Barcan y Kovnatsky, 1998; Sánchez y col., 1998; Jung, 2001; Razo y col., 2004). Como

consecuencia de su exposición a estos suelos contaminados, se observan incrementos en la concentración de algunos EPT en tejidos de organismos vegetales (Brumelis y col., 1999; Anderson y col., 2000; Fernández-Turiel y col., 2001; Haugland y col., 2002; Baroni y col., 2004), así como en los niveles de concentración en población humana (Gulson y col., 1994; Hinwood y col., 2004; Lynch y col., 2000; Yáñez y col., 2003).

Serios problemas de contaminación ambiental reportados en sitios mineros históricos demuestran que no existe una atenuación natural en las concentraciones de EPT y que éstas pueden en cambio, prolongarse por cientos o miles de años (Klukanová y Rapant, 1999; Leblanc y col., 2000; Stuben y col., 2001). Considerando que el suelo es una importante ruta de exposición para la población (Hinwood y col., 2004; Yáñez y col., 2003), las consecuencias de ignorar el impacto en el suelo de áreas de minería activa e inactiva, puede ocasionar indiscutiblemente altos riesgos para la salud de las poblaciones presentes en estos sitios (Kim y col., 2005; Lee y col., 2005; Mejía y col., 1999).

Actualmente, las compañías mineras y metalúrgicas en países desarrollados trabajan bajo rigurosos estándares de protección ambiental, pero en países en desarrollo, este tipo de regulaciones no existen o han sido establecidas recientemente con un carácter no retroactivo, lo cual complica la reparación de los daños causados por actividades del pasado.

Además, en países con una larga historia minera, es común encontrar antiguas actividades mineras que han operado desde hace varias décadas o hasta por siglos (sitios mineros históricos) en donde se careció o ha carecido de cualquier sistema de control o prevención de la contaminación y de adecuados planes de restauración (UNEP, 2000). Estudios de impacto ambiental en sitios mineros históricos han demostrado, en la mayoría de los casos, la existencia de una extensa contaminación por diferentes EPT en suelo, sedimento y en aguas superficiales y subterráneas (Caruso y Loftis, 1999; Clark y col., 2001; Lee y col., 2001; Williams, 2001; Razo y col., 2004).

En México, al igual que en la mayoría de los países latinoamericanos, la minería ha existido durante siglos y representa una de sus principales actividades económicas (IIED, 2002). Sin embargo, serios problemas ambientales y de salud relacionados a la contaminación de agua y suelo por As y metales pesados han sido identificados en sitios mineros (Buchanan y col., 1997; Castro-Larragoitia y col., 1997; Carrillo y Drever, 1998; Mejía y col., 1999; Ogura y col., 2003; Razo y col., 2004) y áreas metalúrgicas (Díaz-Barriga y col., 1993; Díaz-Barriga y col., 1997; Ornelas, 1999; García y col., 2001). A

pesar de esta información, en la mayoría de los casos no se han realizado suficientes esfuerzos para solucionar los problemas identificados.

En nuestro país, la normativa ambiental para la prevención y control de la contaminación de los suelos, así como para su remediación, se instituye en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; sin embargo, esta Ley sólo establece lineamientos generales, por lo que aún es necesario desarrollar instrumentos normativos, como reglamentos y normas afines que garanticen el cumplimiento de esta disposición jurídica (SEMARNAT, 2001).

Con respecto a la contaminación de suelo por metales, recientemente se publicó un proyecto de Norma Oficial Mexicana (PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico y metales pesados (DOF, 2005). Sin duda, este proyecto de NOM representa un importante avance en la gestión de sitios contaminados en nuestro país.

En este proyecto de norma, se establecen criterios clave para la toma de decisiones con fines de limpieza de suelos contaminados por metales, como lo sería su flexibilidad para ajustar las concentraciones de limpieza en ella preestablecidas, utilizando concentraciones específicas para un sitio conforme a una evaluación del riesgo para la salud que se realice mediante una metodología reconocida por la comunidad científica internacional (DOF, 2005). Este punto es sin duda relevante debido a que, cuando se aplican criterios de limpieza preestablecidos sin considerar las características específicas de un sitio, existe la probabilidad de invertir recursos humanos y económicos innecesarios, o bien, de desaprovecharlos sin realmente resolver el problema (Labieniec y col., 1996). Por el contrario, la aplicación de criterios de limpieza sustentados en una evaluación del riesgo para la salud repercutiría en una aplicación más eficiente de los recursos destinados a la remediación de un sitio (Kelley y col., 2002).

Aquí es importante señalar que en México se carece de una metodología detallada para la evaluación de riesgos para la salud. Aunque existe una Norma Oficial Mexicana que establece un método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales (NOM-048-SSA1-1993), su campo de aplicación se especifica sólo para ambientes laborables (DOF, 1994). Además, el alcance metodológico de esta norma es muy limitado como para considerar su ejecución en casos donde se pretendiera establecer criterios de limpieza de suelos contaminados por EPT. Esto

implicaría entonces la necesidad de emplear metodologías implementadas en países desarrollados, y que generalmente requieren de prolongados tiempos y elevados recursos para ejecutarse. Por lo tanto, la aplicación de estas metodologías en nuestro país es complicada si se considera los limitados recursos con que cuentan los países en desarrollo para ser destinados a la solución de problemas ambientales (Díaz-Barriga, 1999).

Una alternativa disponible es la metodología de evaluación de riesgos para la salud en sitios peligrosos que ha sido diseñada considerando los limitados recursos con los que comúnmente cuentan los países en desarrollo y que se encuentra avalada por la Organización Panamericana de la Salud (Díaz-Barriga, 1999). Esta metodología ha demostrado ser adecuada para justificar la remediación de un sitio en función del riesgo para la salud que representa la exposición de la población a los contaminantes presentes (Díaz-Barriga y col., 1997; Díaz-Barriga, 1999). Sin embargo, el alcance de esta metodología en el establecimiento de criterios operativos de limpieza es limitado.

Sin duda, la evaluación de riesgo para la salud representa la mejor opción para guiar la remediación de un sitio, pero, para mejorar el desempeño de las metodologías disponibles, es necesario incluir procedimientos que permitan identificar las áreas de mayor prioridad de limpieza y definir su extensión, y así proponer la opción tecnológica de remediación más técnica, ambiental y económicamente factible.

En este documento se presenta un procedimiento que complementaría la metodología de evaluación de riesgos para la salud que permita identificar las áreas prioritarias de remediación de suelo en sitios contaminados por As y metales pesados. El caso de estudio seleccionado para la implementación de este procedimiento es el área minero-metalúrgica de Villa de la Paz y Matehuala (San Luis Potosí, México) en donde se han identificado graves riesgos para la salud de la población infantil como consecuencia de la contaminación de suelos por As y Pb (Mejía y col., 1999; Yáñez y col., 2003). Los diferentes estudios realizados en este sitio sobre el impacto de minería lo destacan, además, como uno de los casos mejor documentados en México, aunque aún con grandes controversias sobre el origen de la contaminación y requerimientos de remediación (Castro y col., 1997; Razo y col., 2004).

Cabe señalar, que debido a su ubicación geográfica en el país, la ciudad de Matehuala se ha considerado como un importante sitio de desarrollo industrial, a lo cual acompaña

también el potencial crecimiento de su población. Es claro que no es posible tener un crecimiento sostenible en esta región, sin antes resolver sus problemas ambientales.

## **I.2. Objetivos y alcances**

El objetivo central de este trabajo fue la implementación de un procedimiento para identificar las áreas donde la remediación del suelo contaminado debe ser considerada como una prioridad para el diseño de un programa de intervención en el Distrito Minero de Santa María de la Paz, ubicado en los municipios de Villa de la Paz y Matehuala, Estado de San Luis Potosí (México).

Para identificar estas áreas prioritarias de remediación, se aplicó una evaluación de riesgos para la salud diseñada para calificar y cuantificar la probabilidad de que se presenten efectos adversos en la salud de la población infantil expuesta a los contaminantes presentes en el suelo (Díaz-Barriga, 1999). Así, el criterio para asignar el nivel de prioridad fue el riesgo para la salud que representa la presencia de As y metales pesados en el suelo del área bajo estudio. De esta manera, las áreas que presentaron el mayor riesgo son consideradas de alta prioridad para ser remediadas.

El procedimiento general que se siguió en este trabajo consistió en las siguientes etapas:

1. Determinación de la distribución espacial de As y metales pesados en suelos superficiales del área de estudio.
2. Caracterización de las fases sólidas portadoras de As y Pb en suelos contaminados de Villa de la Paz y Matehuala.
3. Evaluación de la bioaccesibilidad de As y metales pesados en suelos contaminados del área de estudio, definiendo las especies que contribuyen significativamente en esta propiedad.
4. Identificación de áreas prioritarias de remediación a través del análisis espacial del riesgo para la salud.

Las metodologías específicas empleadas para cada etapa, así como la discusión de los resultados obtenidos, se presentan en los siguientes capítulos de este documento.

Es importante aclarar que en la evaluación del riesgo para la salud que se aplicó, no se consideraron otras rutas de exposición diferentes al suelo contaminado. Esto debido a que el tema central de este trabajo es la aplicación de la metodología de riesgo como una

herramienta para establecer el criterio de selección de las áreas en donde el suelo requiere ser limpiado, y no porque se considere a este medio como la única fuente de exposición para la población infantil de este sitio. Así, en el análisis del riesgo que se realizó en este trabajo sólo se consideró la ingestión de suelo como la vía de exposición para el suelo contaminado.

Por otra parte, para mejorar la precisión del análisis de riesgo, se determinó la fracción de la cantidad total de los contaminantes en el suelo, con un alto potencial de ser absorbida en el organismo por vía oral. De esta manera, el término *bioaccesibilidad* se emplea aquí para definir exclusivamente aquella fracción de los contaminantes que es liberada de la matriz del suelo bajo condiciones *in vitro* del sistema digestivo humano y que podría ser absorbida en el organismo.

### **I.3. Caso de estudio: Distrito Minero Santa María de la Paz**

El Distrito Minero Santa María de la Paz se localiza en los Municipios de Villa de la Paz (5,119 hab.) y Matehuala (78,053 hab.), en el margen norte del estado de San Luis Potosí (**Figura I.1**). El poblado de Villa de la Paz se encuentra ubicado en la ladera E de una serranía denominada “El Fraile” a una altura de 1,858 m sobre el nivel del mar (SEMIP, 1992). Hacia el E se extiende el valle de Matehuala, donde está localizada la ciudad del mismo nombre.

El clima de la región es de tipo semiárido templado. La temporada de lluvias es de junio a septiembre con una precipitación promedio en este período de 300 mm y anual de 470 mm. En la región Matehuala-Villa de la Paz, los vientos soplan predominantemente en dirección N y SE, y durante periodos menores soplan vientos en dirección NE, E y S (Razo y col., 2004). No existen datos recabados de la velocidad de vientos, sin embargo, se reconoce la existencia de fuertes vientos procedentes principalmente tanto del S como del N durante los meses de enero y febrero (Razo y col., 2004).

Los tipos de suelo predominantes en el valle son *Xerosol cálcico* y *Xerosol yésico* (INEGI, 1979). Mineralógicamente se componen en mayor proporción de calcita [CaCO<sub>3</sub>] con un incremento progresivo de yeso [CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] hacía el centro del valle (Castro, 1995). En la zona de Villa de la Paz los suelos son de tipo *Litosol eútrico* asociado con *Rendzina* (INEGI, 1982).

En este sitio, por más de 200 años se han explotado dos yacimientos polimetálicos tipo skarn Pb-Zn-Ag y Cu-Au (Castro, 1995). Como resultado de la intensa actividad minera, cinco presas de jales y varios depósitos de estériles de mina o terreros se han dispuesto dentro y en las cercanías del poblado de Villa de la Paz (**Figura I.1**). En la actualidad, sólo una presa de jales está en operación (PJ2), mientras que el resto de las presas se encuentran abandonadas. Sin embargo, recientemente se depositaron jales frescos del sistema de yacimientos de Cu-Au sobre el depósito formado con residuos producidos durante la explotación del sistema Pb-Zn-Ag (PJ1).

Además, dentro del poblado de Villa de la Paz se encuentran dos depósitos de residuos históricos (RH1 y RH2). Se desconoce el origen de estos residuos, pero es posible que se traten de materiales generados durante las primeras actividades mineras que se desarrollaron en el sitio. Estos depósitos han sido acondicionados para desarrollar actividades recreativas.

El volumen de las presas de jales no ha sido aún calculado, pero se había reportado que la presa PJ1 antes de reactivarse contenía aproximadamente  $8 \times 10^6$  toneladas de jales con una concentración promedio de 4,000 mg/kg de As (Castro, 1995). El análisis por difracción de rayos X de una muestra de la misma presa identificó calcita [ $\text{CaCO}_3$ ] y cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ] como los principales componentes de los jales generados durante la explotación de la mineralización Pb-Zn-Ag. Además, mediante pruebas de extracción con agua meteórica simulada, se reportó una movilidad de 8 mg/kg As, 2 mg/kg Cu y 1 mg/kg Zn para estos jales (Razo, 2002). Las concentraciones de Pb en las soluciones finales de esta extracción fueron menores al límite de detección de la técnica analítica empleada (Razo, 2002).

En el margen N de la ciudad de Matehuala existió una fundición donde, durante 60 años (1905-1965), se procesó mineral de las minas de Villa de la Paz para la obtención de Ag, Au y Pb (Gámez, 2004). Actualmente en este sitio se localiza un depósito de escorias abandonado que de acuerdo a Manz y Castro (1997), la composición química de estos residuos es: 40%  $\text{SiO}_2$ , 24% FeO, 21% CaO, 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2%  $\text{K}_2\text{O}$ , 1% MgO, 1% MnO, 3% Zn, 0.5% Pb, 0.4% As, 0.2% Cu y 0.2% Ba. Extracciones con agua meteórica simulada de muestras de escorias de este depósito reportaron una movilidad de 1.3 mg/kg As y 4.0 mg/kg Pb (Manz y col., 1997).

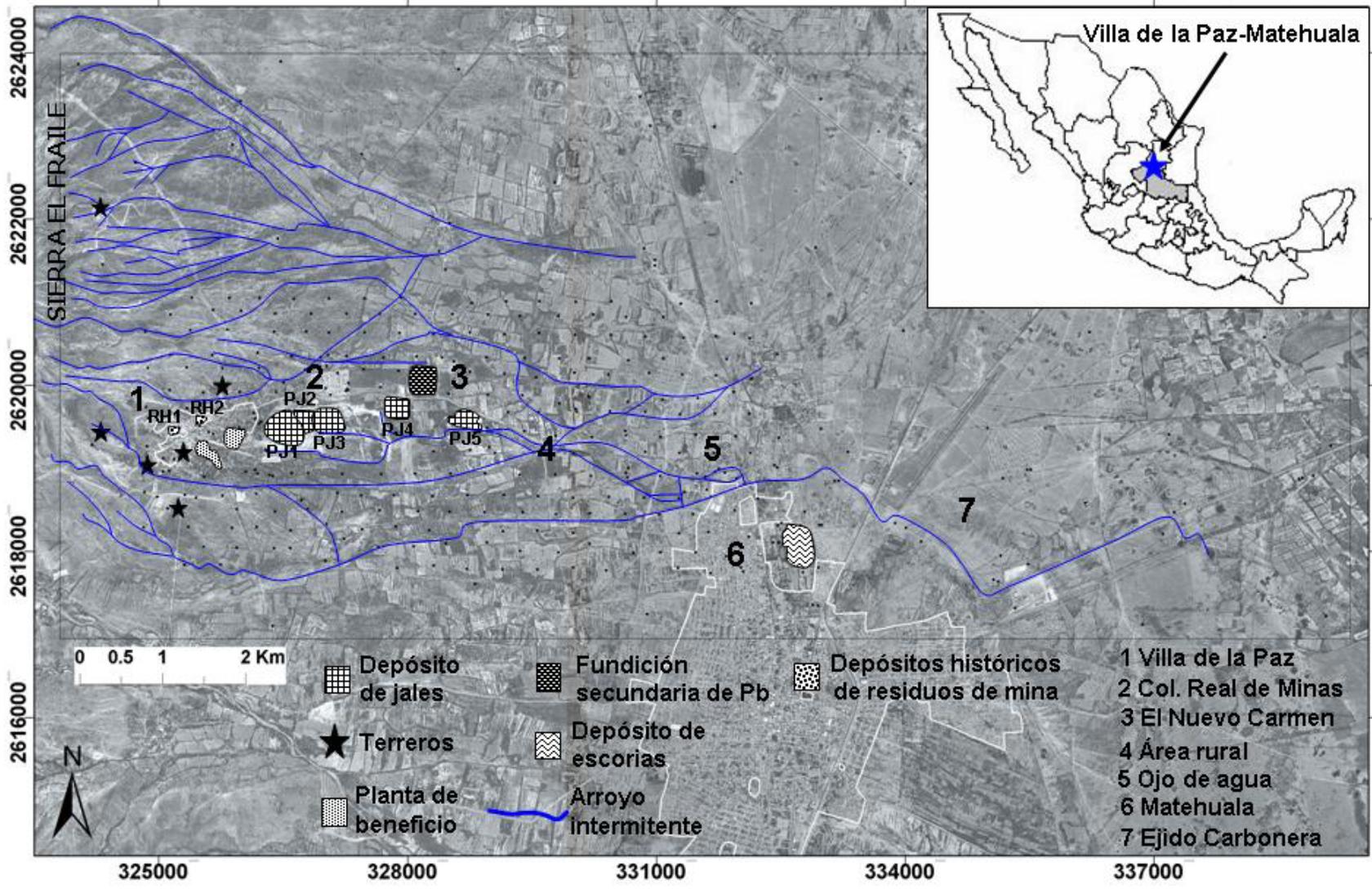


Figura I.1. Localización geográfica del Distrito minero Santa María de la Paz y descripción esquemática del área de estudio.

La inadecuada disposición y la ausencia de medidas de control que mitiguen la interacción de los residuos mineros con sus medios naturales de transporte (arroyos intermitentes y/o viento), ha favorecido la dispersión de EPT desde los depósitos de residuos (principalmente desde las presas de jales) hacia el ambiente circundante, provocando la contaminación de suelos urbanos y rurales, siguiendo un patrón de dispersión claramente asociado a sus fuentes y a los medios de transporte (Castro y col., 1997; Razo y col., 2004).

Ya ha sido demostrado que el área de suelo superficial con altas concentraciones de EPT es aproximadamente de 60 Km<sup>2</sup>, con rangos de concentración de 19-17384 mg/kg As, 15-7200 mg/kg Cu, 31-3458 mg/kg Pb y 26-6270 mg/kg Zn (Razo y col., 2004). La elaboración de mapas de iso-concentración en suelo superficial para cada elemento analizado, confirmó que las principales fuentes de As y Pb están asociadas a su origen antropogénico. Esto se atribuye por las altas concentraciones de ambos contaminantes (105-28600 mg/kg As y 72-2160 mg/kg Pb) encontradas en el sedimento de los arroyos que atraviesan los depósitos de jales, así como por la semejanza textural y mineralógica de las fases sólidas portadoras de los contaminantes encontradas tanto en los sedimentos de arroyo como en las presas de jales (Razo, 2002). En cambio, la distribución de cobre y zinc parece obedecer un patrón que combina fuentes naturales (mineralización polimetálica) y antropogénicas.

Otra ruta de dispersión identificada es el transporte eólico de partículas desde las presas de jales. El área al parecer impactada por este fenómeno presenta bajos niveles de concentración de As (>100 mg/kg, pero <1000 mg/kg) y Pb (>200 mg/kg, pero <400 mg/Kg), aunque cubriendo extensas áreas hacia el N, S y NE de Villa de la Paz; mientras que en el área N de Matehuala, se observa un patrón de dispersión de estos elementos en dirección NE, E y SE. Las potenciales fuentes de contaminación por vientos que fueron identificadas son las presas de jales para el área de Villa de la Paz y las antiguas emisiones de la fundición en el área de Matehuala (Razo y col., 2004).

No existen datos sobre la concentración de As y Pb en partículas suspendidas en aire para el sitio. Sin embargo, el análisis de estos elementos en muestras de polvo colectadas en el interior de viviendas reportó concentraciones promedio de 1824 mg/kg Pb y 2045 mg/kg de As en Villa de la Paz, mientras que en las viviendas de una unidad habitacional ubicada a escasos 200 m al N de las presas de jales (colonia Real de Minas), se encontraron concentraciones de 417 mg/kg Pb y 4960 mg/kg de As (Mejía y col., 1999).

Estos resultados sugieren que la concentración de As y Pb en aire en Villa de la Paz y la colonia Real de Minas pudiera ser elevada si se considera que la principal fuente del polvo doméstico es el depósito de partículas fugitivas emitidas a la atmósfera por fuentes fijas (quebradoras, cribadoras, depósitos de residuos, etc.) o difusas (tránsito de vehículos en caminos no pavimentados, erosión eólica de suelos contaminados, etc.).

La caracterización mineralógica preliminar de muestras de suelo y sedimento realizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de rayos X por energía dispersiva (EDS), permitió identificar a compuestos tipo sulfuros como los principales portadores de As y metales pesados (Razo, 2002). Se destacan: arsenopirita [FeAsS], galena [PbS], calcopirita [CuFeS<sub>2</sub>], esfalerita [ZnS] y pirita [FeS<sub>2</sub>]. La principal característica que presentan estos sulfuros es que ocurren en forma de partículas liberadas, a excepción de la galena que ocasionalmente se presenta ocluida en pirita y arsenopirita. Estos sulfuros presentan grados de alteración variables a través de sus bordes o fracturas, puestos en evidencia por la presencia de fases secundarias, tales como anglesita [PbSO<sub>4</sub>] y otros sulfatos o hidroxisulfatos de Pb-Fe como productos de alteración de la galena [PbS]. Las fases minerales secundarias con arsénico más abundantes, fueron compuestos tipo arseniatos férricos con concentraciones variables de Ca, Si, S, Cu, Zn y Pb, presentándose comúnmente en los bordes o fracturas de la arsenopirita [FeAsS]. Sin embargo, también fueron identificadas en los bordes y rellenando fracturas de otros minerales como escalerita [ZnS]. La presencia de metales (Cu, Zn y Pb) en esta fase secundaria, así como la asociación de arseniatos férricos a sulfuros diferentes a la arsenopirita, indicarían una posible movilización química de arsénico y metales pesados durante la alteración de los sulfuros metálicos (Razo, 2002).

Otro aspecto evaluado en este sitio fue la concentración de arsénico en los cuerpos de agua superficial. Las concentraciones de arsénico en agua de estos tanques se encuentran en el rango de 59 a 420 µg/L de As, que son significativamente mayores a la concentración reportada como basal (21 µg/L de As). Las concentraciones de arsénico encontradas en el sedimento de estos tanques (103-1928 mg/kg As) y la movilización química de arsénico, que sugieren los resultados encontrados en la caracterización de fases secundarias por MEB, fueron señaladas como las posibles causas de esta contaminación. El caso más grave de contaminación de agua por arsénico se identificó al E de Matehuala, en la comunidad Cerrito Blanco. El agua del acuífero superficial que aflora en las cercanías de esta comunidad presentó concentraciones de arsénico hasta de

7000  $\mu\text{g/L}$  (Razo y col., 2004). La fuente de esta contaminación no ha sido identificada plenamente, aunque un estudio geoquímico ha sugerido al menos dos posibles fuentes: (i) la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe(III) acoplada a la mineralización de la materia orgánica en los sedimentos del sistema de pozos y canales de Cerrito Blanco; y (ii) un proceso de disolución de arsénico promovido por la interacción de minerales de arsénico con el ion  $\text{HCO}_3^-$  presente en el agua, antes de su afloramiento en el sistema de pozos y canales (Lara, 2003).

Por otra parte, mediante un análisis de riesgo para la salud de la población infantil por ingestión de suelo y polvo contaminado por arsénico y plomo, se determinó que existía un riesgo ambiental y de salud pública en Villa de la Paz, la colonia Real de Minas y Matehuala, por lo que se recomendó una evaluación de la exposición a arsénico y plomo en estos sitios (Díaz-Barriga, 1999). Por ello, se realizó una evaluación utilizando biomarcadores de exposición (plomo en sangre y arsénico en orina). Los resultados demostraron que 31 y 44 % de la población infantil de Villa de la Paz y Matehuala, respectivamente, presentaron una concentración de plomo en sangre mayor a 10  $\mu\text{g/dL}$  (Díaz-Barriga, 1999). Sólo los valores menores a esta concentración se consideran como tolerables (DOF, 2002) y se ha demostrado que niños que presentan concentraciones mayores sufren disminución auditiva, de la estatura y del coeficiente intelectual. (Díaz-Barriga, 1999; Boreiko, 2000). En el caso de arsénico urinario, 71 y 17 % de la población infantil de Villa de la Paz y Matehuala, respectivamente, presentaron concentraciones mayores a 50  $\mu\text{g/g}$  creatinina, que es el valor de referencia de arsénico en orina para niños no expuestos (Díaz-Barriga, 1999).

Estos resultados demuestran que los niños de Villa de la Paz y Matehuala están intensamente expuestos a As y Pb. Para evaluar posibles efectos adversos causados por esta exposición, un nuevo estudio fue realizado para determinar daños en el ADN de células sanguíneas. Los resultados indicaron un incremento en el daño de ADN en niños de Villa de la Paz, siendo éste significativamente superior al encontrado en niños de Matehuala (Yáñez y col., 2003). Dado que este daño fue evaluado mediante el ensayo cometa, es difícil predecir la relevancia biológica de estos hallazgos o asumir el significado biológico de la genotoxicidad causada por As y Pb en estos niños. Para poder atribuirlos a algún efecto adverso conocido para la salud humana, es necesario realizar una evaluación de la genotoxicidad por otras técnicas que permitan establecer si este daño al ADN en las células de los niños expuestos, pudiera estar relacionado con la

predisposición de adquirir alguna enfermedad crónico-degenerativa como el cáncer, pues el arsénico es un reconocido cancerígeno, asociado principalmente con cáncer de piel, pulmón y vejiga (ATSDR, 2000).

Toda la información anterior demuestra en conjunto que el sitio minero de Villa de la Paz-Matehuala presenta severos riesgos para la salud y ambientales. Esto debe considerarse como suficiente evidencia para realizar una intervención inmediata que permita eliminar o reducir los riesgos en el sitio donde se incluya la limpieza de suelos contaminados.

#### **I.4. Referencias**

- Anderson, S., Chappelka, A.H., Flynn, K.M. y Odom, J.W. 2000. Lead accumulation in *Quercus Nigra* and *Q. Velutina* near smelting facilities in Alabama, U.S.A. *Water, Air and Soil Pollution*. 118:1-11.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, EUA. 468 pp.
- Barcan, V. y Kovnatsky, E. 1998. Soil surface geochemical anomaly around the copper-nickel metallurgical smelter, *Water, Air and Soil Pollution*, 103:197-218.
- Boreiko, C.J. 2000. Lead and Zinc: a study of toxicological contrasts and shared regulatory concerns. *Lead-Zinc 2000* (Dutrizac, J.E., Gonzales, J.A., Henke, D.M., James, S.E. y Siegmund, H.A. ed.). The Minerals, Metals & Materials Society. 39-52.
- Brümelis, G., Brown, D.H., Nikodemus, O. y Tjarve, D. 1999. The monitoring and risk assessment of Zn deposition around a metal smelter in Latvia. *Environmental Monitoring and Assessment*. 58:201-212.
- Buchanan N., Mango H., Lini A. y Abbott M. 1997. Using oxygen isotopes to constrain the sources of arsenic contaminated ground water in Zimapán, Mexico. Study report, Dept. of Geology, Bates College (Lewiston, ME), 8 pp.
- Carrillo, A. y Drever, L.I. 1998. Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico. *Geofísica Internacional*. 37:35-39.
- Caruso, B.S. y Loftis, J.C. 1999. Screening assessment of dissolved zinc from inactive mines in a mountain watershed. *Environmental Monitoring and Assessment*. 56:147-176.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U. y Puchelt, H. 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico-Consequences for environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 58:81-91.
- Castro, J. 1995. *Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von Santa María de la Paz, Mexiko*, Tesis Doctoral, Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe, 155 pp.
- Clark, M.W, Walsh, S.R. y Smith, J.V. 2001. The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia: implications for the environmental management of mines sites. *Environmental Geology*. 40:655-663.
- Díaz Barriga, F. 1999. *Metodología de Identificación y Evaluación de Riesgos para la Salud en sitios Contaminados*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Lima, Perú. 42 pp.
- Díaz-Barriga, F., Santos, M.A., Mejía, J.J., Batres, L., Yáñez, L., Carrizales, L., Vera, E., Del Razo, L.M., Cebrián, M.E. 1993. Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Research*. 62:242-250.

- DOF (Diario Oficial de la Federación). 1994. Que establece el método normalizado para la evaluación de riesgos a la salud como consecuencia de agentes ambientales. Secretaría de Salud y Asistencia. 7 pp.
- Fernández-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Llorens, J.F. y Sardi F. 2001. Assessment of smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health*. 23:65-78.
- Gámez Rodríguez, Moisés, 2004. Propiedad y empresa minera en la Mesa centro-norte de México. Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas, 1880-1910. *Tesis Doctoral*. Departament D'economia i Historia Economica. Universidad Autònoma de Barcelona. 489 pp.
- Garcia, C., Roldan, A. y Hernandez, T. 2005. Ability of different plant species to promote microbiological processes in semiarid soil. *Geoderma*. 124:193-202.
- Gulson, B.L. y Davis, J.L. 1994. Lead bioavailability in the environment of children: Blood lead levels in children can be elevated in a mining community. *Archives of Environmental Health*. 49:326-332.
- Hrsak, J., Fugas, M. y Vadjic, V. 2000. Soil contamination by Pb, Zn y Cd from a lead smeltery. *Environmental Monitoring and Assessment*. 60:359-366.
- Hudson, T.L., Borden, J.C., Russ, M. y Bergstrom, P.D. 1997. Controls on As, Pb, and Mn distribution in community soils of an historical mining district, southwestern Colorado. *Environmental Geology*. 33:25-42.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 1982. Carta Edafológica Real de Catorce F-14-A-24, México.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 1979. Carta Edafológica Matehuala F-14-A-25, México.
- IIED (International Institute for Environment and Development). 2002. Abriendo Brecha. Minería, Minerales y Desarrollo Sustentable. Informe del proyecto *Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD)*. International Institute for Environment and Development & World Business Council for Sustainable Development. Earthscan Publications Ltd. 579 pp.
- Jung, M.C. 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry*. 16:1369-1375.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Florida, EUA. 331 pp.
- Kelley, M.E., S.E. Brauning, R.A. Schoof, and M.V. Ruby. 2002. Assessing oral bioavailability of metals in soil. Battelle Press.
- Kemper, T. y Sommer, S. 2002. Estimated of heavy metals contamination in soil after mining after accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science & Technology*. 36:2742-2747.
- Kim, J., Kim, K., Ahn, J., Ko, I. y Lee, C. 2005. Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*. 27:193-203.
- Klukanová, A. y Rapant, S. 1999. Impact of mining activities upon environment of the Slovak Republic: two cases studies. *Journal of Geochemical Exploration*. 66:299-306.
- Labieniec, P.A., Dzombak, D.A. y Siegrist, R.L. 1996. Risk variability due to uniform soil remediation goals. *Journal of Environmental Engineering*. XX:612-620.
- Lara, C.R.H. 2003. Comportamiento geoquímico del arsénico en cuerpos de aguas superficiales contaminados en la región minera de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). *Tesis de Maestría*. CIEP-Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. San Luis Potosí, México. 117 pp.

- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. y Elbaz-Poilichet, F. 2000. 4,500 year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-Term Implications for Modern Mining Pollution. *Economical Geology*. 95:655-662.
- Lee, C., Chon, H. y Jung, M. 2001. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry*. 16:1377-1386
- Lee, J., Chon, H. y Kim, K. 2005. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal minesite. *Environmental Geochemistry and Health*. 27:185-191.
- Madhavan, N. y Subramanian. 2000. Sulphide mining as a source of arsenic in the environment. *Current Science*. 78:702-742.
- Manz, M. y Castro, J. 1997. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution*. 98:7-13.
- Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V., Jiménez-Capdeville, M.E. y Díaz-Barriga, F. 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud Pública de México*. 41: S132-S140.
- Moore, J.N. y Luoma, S.M. 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environmental Science & Technology*. 24:1278-1285.
- Nriagu, J.O. y Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 333:134-139.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 152:129-152.
- Razo, S.I. 2002. Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). *Tesis de Maestría*. CIEP-Facultad de Ingeniería, UASLP. San Luis Potosí, México. 185 pp.
- SEMIP (Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal).1992. Monografía Geológico-Minera del Estado de San Luis Potosí. Consejo de Recursos Minerales. México. 219 pp.
- Stuben, D., Berner, Z., Kappes, B. y Puchelt, H. 2001. Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag-Pb-Zn mining. A case study over two millennia. *Environmental Monitoring and Assessment*. 70:181-200.
- Ogura, T., Ramírez-Ortiz, J., Arroyo-Villaseñor, M.Z., Hernández, M.S., Palafox-Hernández, P.J., García de Alba, H.L. y Quintus, F. 2003. Zacatecas (México) companies extract Hg from surface soil contaminated by ancient mining industries. *Water, Air and Soil Pollution*. 148:167-177.
- Ornelas, H. M. 1999. Evaluación de Riesgo y Predictores de los Niveles de Plomo en Sangre en Mujeres en Edad Reproductiva y Niños de 1 a 5 Años en Avalos, Chihuahua. *Tesis de Maestría*, Escuela de Salud Pública de México, Instituto Nacional de Salud Pública, 184 pp
- OIT (Organización Internacional del Trabajo). Página WEB de la Organización Internacional del Trabajo. URL: <http://www.ilo.org/public/english/dialogue/sector/sectors/mining/emp.htm>. Actualizado al 12 de enero de 2005. (Fecha de consulta: 15 de enero de 2006).
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2000. Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives, *Industry and Environment*, 23, 95 pp.
- Yáñez, L., García-Nieto, E., Rojas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I. & Díaz-Barriga, F. 2003. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environmental Research*. 93:231-240.
- Williams, M. 2001. Arsenic in Mine Water: An International Study. *Environmental Geology*. 40:267-278.

## **CAPITULO II**

### **Caracterización de la contaminación de suelo por arsénico y metales pesados en el Distrito Minero Santa María de la Paz (San Luis Potosí, México)**

#### **II.1. Resumen**

Se realizó un análisis geoestadístico para determinar la distribución espacial de EPT (As, Pb, Cd, Cu y Zn) en suelo superficial del minero localizado en los municipios de Villa de la Paz y Matehuala en el estado de San Luis Potosí. Para ello se construyeron mapas de iso-concentración a partir de los datos de concentración de EPT obtenida de 350 muestras de suelo. Los resultados confirmaron que el arrastre de residuos a través de arroyos intermitentes desde las presas de jales recientes, es la principal ruta de dispersión de los contaminantes. Sin embargo, se lograron identificar a los depósitos de residuos de mina históricos (terreros) y a las emisiones de fundiciones de Pb que operaron dentro del área de estudio, como otras importantes fuentes de contaminación de suelos. Además, fue posible determinar la extensión de la contaminación por As y Pb en los márgenes N y E de la ciudad de Matehuala, donde se sospechaba un importante impacto por la acumulación de jales transportados a través del arroyo "La Paz". De esta manera, la contaminación de suelos adyacentes al cauce de este arroyo se extiende por más de 8 Km corriente abajo de las presas de jales, hacia el valle de Matehuala.

El análisis químico de los mismos EPT, además de Hg y Fe, en muestras de suelo a diferentes profundidades reveló que sus concentraciones más elevadas se presentan entre los primeros 10 y 30 cm del suelo, dependiendo del sitio de muestreo. Así, los suelos impactados por la acumulación de jales arrastrados por arroyos intermitentes, son los más afectados en profundidades >10 cm.

Las concentraciones relativamente elevadas de EPT en las secciones más profundas de algunos suelos del área de estudio, se discuten con respecto a dos posibles causas: (1) anomalías geoquímicas naturales; y (2) la migración vertical de los contaminantes desde la superficie del suelo.

## II.2. Introducción

La evaluación de riesgos para la salud (ERS) es una herramienta comúnmente empleada para determinar si un sitio contaminado merece ser remediado (Davis y col., 2001). Mediante esta metodología, se establece cualitativa y cuantitativamente la probabilidad de que los contaminantes presentes en el ambiente provoquen efectos adversos en la salud de la población expuesta (ATSDR, 1999).

Para que la ERS sea confiable, es importante describir con la mayor precisión posible el o los diferentes escenarios de exposición que se presentan. Es decir, es indispensable identificar las *rutas de exposición*, o bien, el camino que siguen los contaminantes desde su emisión hasta que la población entra en contacto con ellos (Díaz-Barriga, 1999). Por lo tanto, como una primer etapa de la ERS, es importante determinar los niveles y la extensión de la contaminación (ATSDR, 1999).

Estudios previos en el Distrito Minero de Santa María de la Paz reportaron elevadas concentraciones de EPT (As, Pb, Cu y Zn) en suelo de áreas rurales y urbanas (Castro y col., 1997; Razo, 2002). Con base a mapas de iso-concentración, se identificaron a las presas de jales recientes como importantes fuentes de contaminación y al arrastre de partículas a través de arroyos intermitentes que drenan el área en dirección W-E como la principal ruta de dispersión, aunque la erosión eólica de partículas desde las presas de jales también se identificó como otra ruta de dispersión (Razo y col., 2004). De esta manera, el suelo impactado por jales se extiende hasta la ciudad de Matehuala donde además se evidenciaron áreas contaminadas (principalmente por Pb) por las emisiones de la fundición que operó en esta ciudad durante 60 años. No obstante de la información disponible entonces, aún no era clara la extensión de la contaminación de suelo superficial en el área donde se localizó la fundición de Matehuala, así como el área al E de Matehuala en donde se sospechaba un importante impacto del suelo superficial debido al arrastre de jales a través del arroyo "La Paz".

El muestreo de suelo en uno de los estudios previos, se realizó basado en un diseño sistemático aleatorio lo que permitió cubrir una amplia área con una distribución homogénea de muestras (Razo y col., 2004). Sin embargo, en este tipo de muestreo, cualquier punto del sitio se considera como un sitio de potencial exposición, lo que podría provocar que áreas específicas de alto riesgo, como por ejemplo aquellas pobladas, no sean muestreadas apropiadamente para reducir la incertidumbre relacionada a la selección de sitios de exposición para la ERS (Malherbe, 2002). Por lo tanto, en este

trabajo se realizó un muestreo dirigido de suelo superficial en sitios con un elevado potencial de exposición para la población, considerando el uso actual y futuro del suelo. Así, se recolectaron muestras de suelo en las áreas urbanas de Villa de la Paz y Matehuala y en las áreas rurales de potencial crecimiento urbano de Matehuala. Este diseño de muestreo permitiría entonces disminuir la incertidumbre asociada a la estimación de los niveles de exposición, al considerar concentraciones de EPT en sitios donde la población tendría una mayor probabilidad de exposición al suelo contaminado (Malherbe, 2002). Sin embargo, se recomienda realizar la caracterización del sitio contaminado mediante la combinación de ambos diseños de muestreo (sistemático y dirigido) para cubrir adecuadamente los principales factores de la contaminación asociados al riesgo para la salud (emisión, dispersión y exposición) (Malherbe, 2002). De esta manera, la caracterización de la contaminación de suelo por EPT y el posterior análisis de riesgo por exposición a suelo contaminado, se realizó considerando la información obtenida a partir del muestreo sistemático realizado previamente (Razo y col., 2004) y de los resultados obtenidos del muestreo dirigido correspondientes al presente estudio.

Para mejorar la interpretación de los resultados obtenidos en la caracterización de la contaminación, es recomendable construir mapas de iso-concentración que permitan apreciar la distribución espacial de los contaminantes para determinar la extensión y magnitud de la contaminación e identificar a las poblaciones potencialmente expuestas (Einax y Soldt, 1998; Markus y McBratney, 2001). Además, partir de estos mapas es posible determinar el patrón de la dispersión de los contaminantes, lo cual permite identificar las potenciales fuentes y los factores involucrados en su transporte (Dias y Edwards, 2003; Razo y col., 2004). Por lo tanto, la descripción de la distribución espacial de un contaminante debe considerarse un componente integral de la ERS y una valiosa herramienta para la toma de decisiones durante la remediación de un sitio contaminado (Andronikov y col., 2000; Cattle y col., 2002; Glavin y Hooda, 2005).

La generación de mapas que representen la distribución de un contaminante sobre una superficie continua de suelo a partir de concentraciones obtenidas del análisis de muestras separadas por distancias relativamente largas, implica la necesidad de estimar la concentración del contaminante en áreas no muestreadas (Webster y Oliver, 2001). Para realizar tales estimaciones, en la actualidad existen diversos métodos de interpolación que se pueden clasificar en dos clases: determinísticos y geoestadísticos

(Goovaerts, 1997; Webster y Oliver, 2003). Los modelos determinísticos utilizan funciones matemáticas para crear una superficie continua a partir de datos aislados, mientras que los métodos geoestadísticos utilizan tanto funciones matemáticas como estadísticas (ESRI, 2003).

En general, ambos métodos de interpolación se fundamentan en la *autocorrelación* de los puntos de muestreo, lo cual se refiere a que dos puntos cercanos presentarían características más semejantes entre sí que con aquellos que se encuentran más lejanos (Ersoy y col., 2004). Entonces, para interpolar el valor de concentración de un punto no muestreado, estos métodos utilizan el promedio ponderado de las concentraciones de un determinado número de puntos de muestreo reales cercanos (vecinos) al punto de interpolación (Webster y Oliver, 2001). La forma en que se calcula el factor de ponderación es la principal diferencia entre los métodos determinísticos y geoestadísticos (Schloeder y col., 2001). Los métodos determinísticos comúnmente establecen el factor de ponderación en función de la distancia entre los puntos de muestreo y el punto de interpolación, atribuyendo una mayor influencia al punto de muestreo más cercano, así, los factores de ponderación son inversamente proporcionales a la distancia entre el punto de estimación y los puntos de datos reales (ESRI, 2003). En los métodos geoestadísticos, los ponderados están determinados no sólo por la distancia, sino también en el arreglo espacial de los puntos de muestreo; así, describen cuantitativamente la variación espacial de los puntos de muestreo (autocorrelación) y predicen valores en lugares no muestreados asignando factores de ponderación que minimizan el error de la estimación, es decir, la diferencia entre los valores reales y los estimados en los puntos de muestreo (Schloeder y col., 2001; Webster y Oliver, 2001; ESRI, 2003).

Se ha demostrado que los métodos geoestadísticos presentan un mejor desempeño de interpolación en comparación con métodos determinísticos considerando diferentes patrones de muestreo y de autocorrelación (Zimmerman y col., 1999). Pero, la capacidad de los métodos geoestadísticos para determinar la incertidumbre de la interpolación mediante la cuantificación del error de los valores estimados es la principal razón por la que son frecuentemente preferidos (Thayer y col., 2003; Webster y Oliver, 2001). Uno de los métodos geoestadísticos más utilizado es el conocido como *kriging*, el cual ha demostrado tener una amplia variedad de aplicaciones, al utilizarse para describir la variación espacial de las propiedades fisicoquímicas de suelos (Goovaerts, 1997; Schloeder y col., 2001); o para determinar la distribución de la contaminación de suelos

por metales (Facchinelli y col., 2001; Juang y col., 2001; Markus y McBratney, 2001; Cattle y col., 2002), y por compuestos orgánicos (Henshaw y col., 2004). Recientemente, una versión probabilística de este método ha demostrado un buen desempeño cuando se aplicó para describir la variación espacial del riesgo para la salud asociado a la presencia de elevadas concentraciones de metales en suelo (Korre y col., 2002; Amini y col., 2005).

Considerando lo anterior y como una etapa preeliminar en la selección de áreas prioritarias de remediación, se caracterizó la distribución espacial de EPT en suelos contaminados de Villa de la Paz y Matehuala, mediante un análisis geoestadístico aplicando el método *kriging*. Además, considerando que la distribución vertical de los contaminantes en el suelo también debe ser considerada durante el diseño de un programa de remediación (Machemer y Hosick, 2004), en esta etapa se realizó un muestreo exploratorio para determinar la distribución de EPT con respecto a la profundidad del suelo en cuatro diferentes áreas del sitio. Los resultados obtenidos de esta primera etapa representan la información base de las subsecuentes etapas programadas para identificar las áreas prioritarias de remediación.

## **II.2. Metodología**

### **II.2.1. Muestreo**

Entre febrero de 2003 y octubre de 2005 se colectaron 80 muestras de los primeros 5 cm de suelo, que representa la sección del suelo superficial a la cual la población se encontraría expuesta por vía oral (Malherbe, 2002). Estas muestras se recolectaron en patios de casas, áreas recreativas y terrenos baldíos accesibles de las áreas urbanas de Villa de la Paz y en áreas cercanas donde se ubicó la antigua fundición en Matehuala. Además, se colectaron muestras de suelo en las áreas rurales al NE y NW de Matehuala que representan las potenciales áreas de crecimiento urbano de esta ciudad. En todos los puntos de muestreo se colectó suelo en una área de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>. En estas muestras se determinaron las concentraciones de As, Pb, Cd, Cu y Zn.

En julio del 2004 se realizó un muestreo de suelo a diferentes profundidades. El muestreo se realizó mediante la excavación de zanjas para descubrir un perfil de suelo de 1 m de profundidad o hasta encontrar el horizonte C (roca madre). Así, la profundidad de los suelos muestreados varió entre 40 y 100 cm. Se tomaron muestras en 9 puntos de

muestreo distribuidos de la siguiente manera: 2 puntos de muestreo en Villa de la Paz al N de las presas de jales en un área presuntamente impactada por el depósito de partículas de jales dispersadas por el viento; 2 puntos de muestreo en El Nuevo Carmen, al N del sitio en donde se ubicó una fundición secundaria de plomo; 3 puntos de muestreo en un área rural al NW de Matehuala donde se han reportado los niveles de EPT más elevados en el sitio (Razo y col., 2004); y 2 puntos de muestreo en el área rural del ejido Carbonera al NE de Matehuala, donde también se han reportado elevados niveles de EPT (Castro, 1995). En cada una de las zanjas se colectó una muestra en cada 10 cm de profundidad y se determinaron las concentraciones de As, Pb, Hg, Cd, Cu, Zn y Fe.

Todas las muestras de suelo superficial y profundo fueron colectadas con cucharón de acero inoxidable y colocadas en bolsas de polietileno para su transporte y almacenamiento. La localización geográfica de cada punto de muestreo en coordenadas UTM se registró utilizando un sistema de posición global (GPS) Garmin eMap®. La **Figura II.1** presenta la ubicación geográfica de todos los puntos de muestreo de suelo superficial y profundo.

#### II.2.2. Preparación de muestras y análisis químico

Todas las muestras de suelo fueron secadas en estufa eléctrica a 30°C durante 48-72 horas. La fracción <600 µm fue separada de las muestras de suelo superficial considerando que previamente se ha reportado que no existe una diferencia significativa entre las concentraciones de EPT entre esta fracción y la fracción <2 mm (Razo y col., 2004), además de que existe una mayor probabilidad de ingerir, accidental o intencionalmente, partículas de tamaños menores de 2 mm (Ruby y col., 1993). En el caso de las muestras de suelo a diferentes profundidades se seleccionó la fracción <2 mm para el análisis de EPT.

Las muestras fueron digeridas en medio ácido (HNO<sub>3</sub> 25%-HCl 10%) empleando un horno de microondas CEM MDS-2000. La técnica de digestión aquí utilizada es equivalente al Método EPA-3051a, establecido para extraer la fracción *total recuperable* de metales desde matrices de suelo, para el cual se han reportado altos porcentajes de recuperación para todos los elementos que se analizaron en este trabajo, cuando se analizaron materiales de referencia certificados (Chen y Ma, 1998).

Los análisis de químicos de As y Hg se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 200 acoplado con un sistema generador de hidruros (HGS)

Perkin Elmer FIAS-100. Los análisis de Pb, Cd, Cu, Zn y Fe se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA 220.

Como control de calidad, en el procesamiento de cada lote de 24 muestras, se analizaron los materiales estándar de referencia SRM 2710 y SRM 2711, obtenidos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos. Los porcentajes promedio de recuperación en ambos materiales de referencia fueron siempre superiores al 90% para todos los elementos analizados.

### II.2.3. Análisis geoestadístico

Para la creación de mapas de iso-concentración de los elementos analizados en las muestras de suelo superficial se aplicó el método de interpolación kriging utilizando el programa ArcView 9.0 (ESRI, EU).

Se siguió el procedimiento recomendado por Webster y Oliver (2001), el cual indica como primer paso examinar los puntos de muestreo a considerar en el análisis para comprobar que la posición geográfica registrada durante el muestreo coincida con su posición real en la región de estudio. Para esto, las coordenadas geográficas de cada punto de muestreo se marcaron sobre las ortofotos digitales georeferenciadas F14-A24C (Villa de la Paz) y F14-A25A (Matehuala). De esta manera, se comprobó que las coordenadas registradas correspondían a los puntos muestreados (**Figura II.1**).

Posteriormente se realizó un análisis estadístico de los datos, que incluyó la descripción estadística básica de las variables y el análisis de normalidad mediante la prueba de Kolmogorov–Smirnov. Para el análisis estadístico se utilizó el programa Statistica 6.0 (StatSoft Inc., EU).

Enseguida, empleando la herramienta de análisis geoestadístico (*Geostatistical Analyst*) del programa ArcView, se cuantificó la autocorrelación de los datos mediante la generación del variograma que describía la variación espacial de los puntos de muestreo. Para esto, se calculó la semivarianza de los pares de puntos separados por una determinada distancia de acuerdo a la siguiente ecuación (Webster y Oliver, 2001):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2 N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{Z(x_i) - Z(x_i + h)\}^2 \quad (1)$$

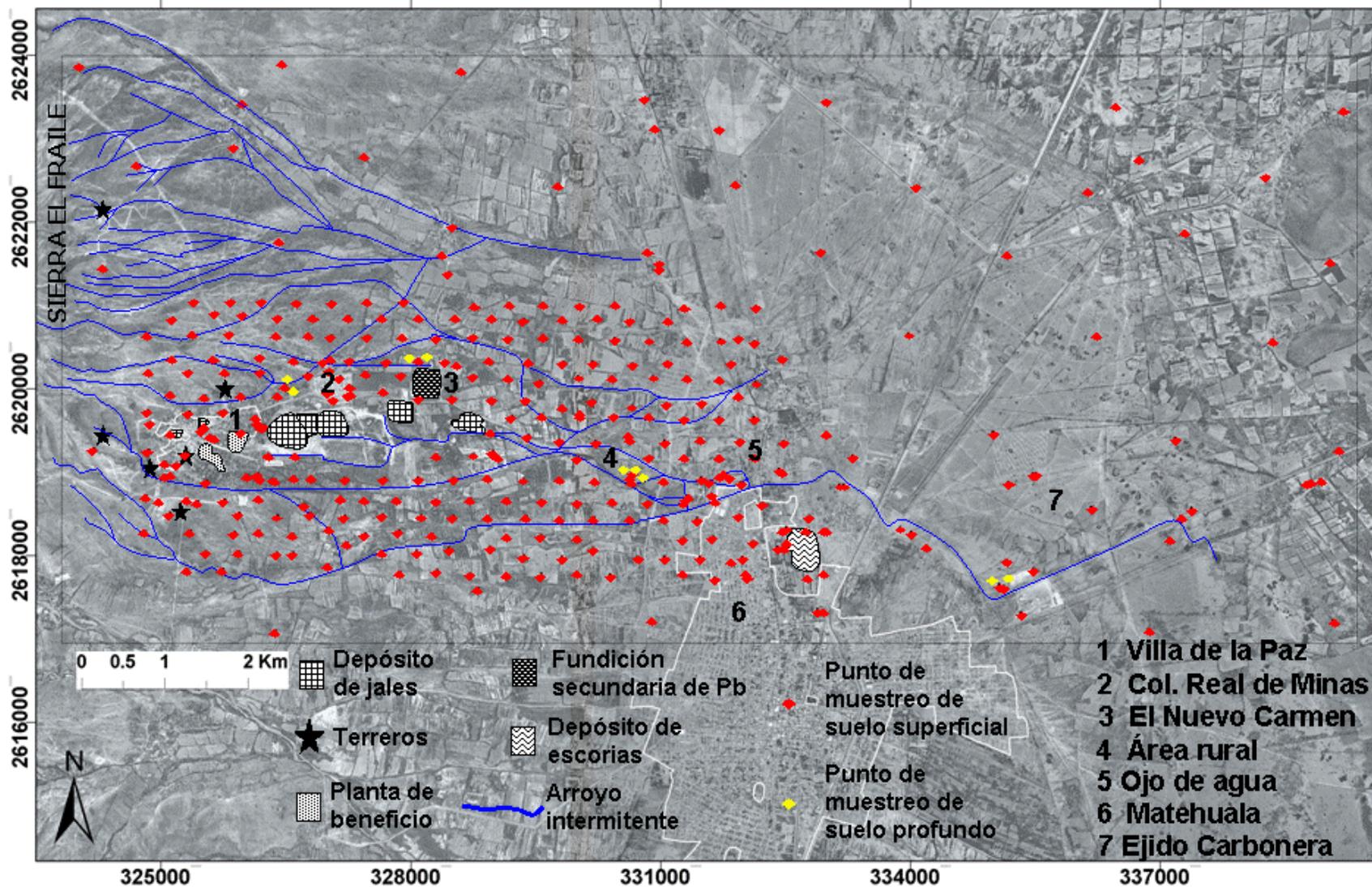


Figura II.1. Esquema descriptivo del área de estudio y localización de puntos de muestreo de suelo superficial y suelo profundo.

Donde  $Z(x_i)$  y  $Z(x_i+h)$  representan observaciones (las concentraciones de un elemento en este caso) en los puntos de muestreo  $x_i$  y  $x_i+h$ ; y  $N(h)$  es el número de pares de observaciones separadas por la distancia  $h$ . Debido a la dificultad de manejar todos los pares posibles de un conjunto de 350 muestras, se determinó la semivarianza de pares agrupados por clases de distancias.

Una vez calculada la semivarianza de todos los pares de datos, se procedió a determinar el variograma que describiría la autocorrelación de los puntos de muestreo. El variograma se obtiene graficando la semivarianza de un par de puntos contra la distancia que los separa, o bien, graficando la semivarianza de los grupos de puntos contra la clase de distancia. La **Figura II.2** presenta un ejemplo idealizado de un variograma en donde es posible observar que los puntos separados por distancias pequeñas presentan una semivarianza menor, es decir, son más parecidos entre sí que aquellos más alejados. Así, el rango de un variograma indica la máxima distancia a la cual el valor de un punto está relacionado al valor de otro punto, es decir, sólo los puntos de muestreo separados por una distancia menor o cercana al rango están espacialmente autocorrelacionados (ESRI, 2003). El valor de semivarianza en donde ya no se observa una correlación espacial entre los pares de puntos de muestreo, se conoce como umbral.

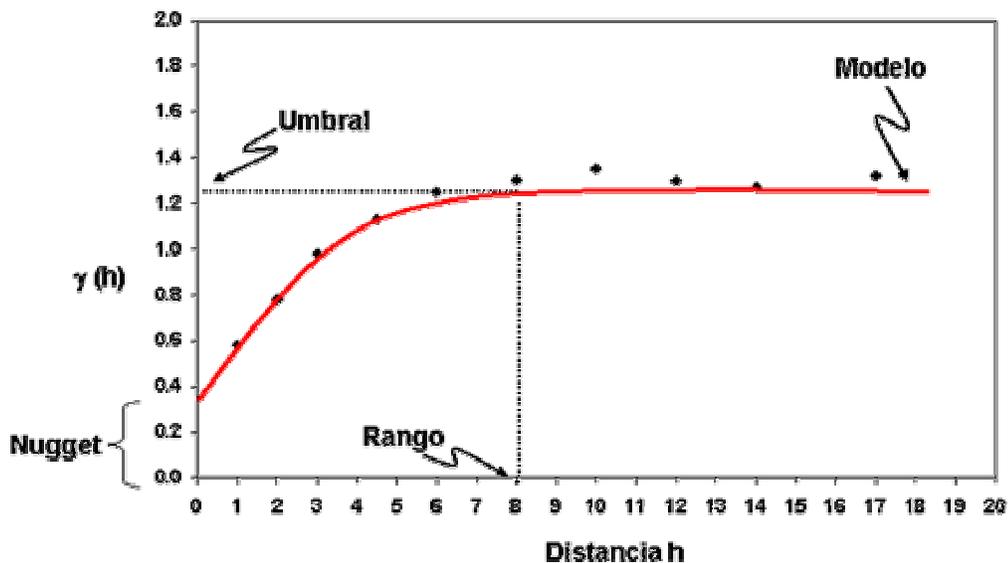


Figura II.2. Ejemplo de un variograma señalando sus principales atributos.

Teóricamente, la semivarianza entre dos puntos separados por una distancia  $h = 0$ , debería ser cero. Sin embargo, a una infinitesimalmente pequeña distancia de separación, la semivarianza no tiende a cero. Esto se conoce como efecto *nugget*, y es atribuido a errores de medición o a fuentes espaciales de variación más pequeñas que el intervalo de muestreo o a ambas razones (ESRI, 2003).

El siguiente paso consistió en determinar el modelo matemático que se ajustara al variograma experimental. En este punto es importante señalar que en cada uno de los casos analizados se incluyó la *anisotropía*, que se refiere a la propiedad de un grupo de datos de presentar cambios en su autocorrelación en una dirección con respecto a otra (ESRI, 2003). Así, cuando se considera la anisotropía, el interpolador es guiado para utilizar el grupo de datos que refleje con mayor precisión el comportamiento de la superficie por generar. Esto se logra al crear modelos adicionales para varias direcciones.

Finalmente, se realizó la interpolación de valores de concentración en los puntos no muestreados a partir de la siguiente fórmula:

$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i) \quad (2)$$

Donde  $Z(x_0)$  es el valor de concentración en el punto de interpolación  $x_0$ ,  $Z(x_i)$  representa el valor o grupo de valores reales de los  $N$  puntos de muestreo localizados en  $x_i$  considerados en la interpolación y  $\lambda$  representa el factor de ponderación correspondiente a cada valor  $Z(x_i)$ . El factor de ponderación depende del variograma que describe la relación espacial que guardan los puntos de muestreo con respecto al punto de interpolación y de la distancia entre el punto de interpolación y cada uno de los puntos de muestreo considerados. De esta manera y cumpliendo con el principio de autocorrelación, los puntos de muestreo más cercanos al punto de interpolación presentan un factor de ponderación más alto que aquellos que se encuentran más alejados. En teoría, la diferencia entre los valores estimados y los valores reales en un punto de muestreo debe ser cero. Para asegurar que se cumpla esta consideración, la suma de los factores de ponderación debe ser igual a la unidad (**Ecuación 3**).

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i = 1 \quad (3)$$

El método *kriging* permite estimar la incertidumbre de la interpolación al reportar el error de los valores estimados con respecto a los valores reales. Para cada uno de los mapas

obtenidos, se reportan tres medidas de error: Error medio (EM), error estándar medio (EEM) y la raíz del cuadrado medio del error (RCME), que se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$EM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ Z(xi) - \check{Z}(xi) \right\} \quad (4)$$

$$EEM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ Z(xi) - \check{Z}(xi) \right\}^2 \quad (5)$$

$$RCME = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\left\{ Z(xi) - \check{Z}(xi) \right\}^2}{\sigma^2(xi)}} \quad (6)$$

En donde  $Z(xi)$  y  $\check{Z}(xi)$  corresponde, respectivamente, a los valores reales y estimados de los puntos de muestreo  $xi$ , y donde  $\sigma^2$  es la varianza de la predicción.

Idealmente, EM debería ser cercano a cero, EEM debe ser el valor más pequeño posible, mientras que RCME debe ser igual a la unidad (Webster y Oliver, 2001).

Para minimizar estos errores, durante el proceso de interpolación se variaron algunos parámetros hasta encontrar la combinación de ellos que generaban la menor diferencia posible entre los valores reales y los valores estimados. Los parámetros ajustados fueron: el modelo del variograma, la clase de distancias, el número de clases y el número de puntos de muestreo vecinos al punto de interpolación a considerar para la estimación.

#### II.2.4. pH y conductividad

Se determinó el pH de pasta en las muestras de suelos a diferentes profundidades colocando 20 g de suelo en contacto con 20 mL de agua desionizada y agitando vigorosamente durante 15 min. Posteriormente se dejó reposar durante 10 min para permitir la sedimentación de las partículas y enseguida se determinó el pH sumergiendo el electrodo en el sobrenadante. Para la determinación del pH se utilizó un pH-metro Beckman  $\Phi$  10 y un electrodo de calomel con sonda ATC para la compensación de temperatura.

En el mismo extracto en que se determinó el pH de estas muestras se realizaron mediciones de la conductividad empleando un conductímetro portátil Cole Parmer.

### II.2.5. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X

Se determinaron las principales fases minerales de las muestras de suelo a diferentes profundidades mediante un análisis por difracción de rayos X (DRX). El análisis se llevó a cabo colocando en un portamuestra de acrílico una porción de muestras finamente molida y homogenizada y empleando un difractómetro Rigaku DMAX 2200 con una radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). El barrido de las muestras se realizó en el rango 5 a  $90^\circ$  con una velocidad de  $2.4^\circ/\text{min}$ .

### **II.3. Discusión de resultados**

Los resultados de concentración de los EPT analizados en las muestras de suelo superficial que fueron utilizadas para construir los mapas de iso-concentración se presentan en forma detallada en el **Anexo I**.

En la **Tabla II.1** se presenta un resumen de las estadísticas descriptivas de los resultados de concentración de As, Pb, Cd, Cu y Zn en suelo del área de Villa de la Paz y Matehuala. Es posible observar que las concentraciones de cada elemento no presentan una distribución normal y se encuentran sesgadas hacia la derecha. El análisis geoestadístico es más eficiente cuando las variables analizadas presentan una distribución normal, debido a que durante el análisis se asume que la varianza del conjunto de datos es estacionaria, por lo que la presencia de valores extremos (distribución no normal) provocaría que la varianza en un grupo de los datos fuera diferente (Webster y Oliver, 2001). Cuando se analizan variables con una distribución diferente a la normal, se recomienda realizar una transformación logarítmica de los datos (Goovaerts, 1997). Los resultados de esta transformación indicaron que las concentraciones de cada elemento presentan una distribución log-normal (**Tabla II.2**). Así, el posterior análisis geoestadístico se realizó empleando los logaritmos de concentración.

Con respecto a los niveles registrados de EPT, se observa que éstos presentan un amplio rango, donde los valores elevados obviamente corresponden a áreas impactadas, mientras que las concentraciones más bajas provienen de suelos colectados en el extremo NE del área de estudio. Esta área se considera como no impactada por las actividades de minería y fundición que se han desarrollado en el extremo W y en la región central del sitio. Estos niveles son comparables con las concentraciones naturales más bajas de estos elementos que se ha reportado para varios tipos de suelos no impactados y que se presentan en la **Tabla II.3** (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

**Tabla II.1.** Estadísticas descriptivas de las concentraciones de EPT en la fracción <600 µm de suelo del área de Villa de la Paz y Matehuala (N=350).

Elemento	Promedio (mg/kg)	Mediana (mg/kg)	Rango (mg/kg)	Desv. Estándar (mg/kg)	Sesgo	Curtosis	K-S*
As	939	256	7-14923	1838	4.04	19.98	0.306**
Pb	518	231	27-6429	761	3.68	17.75	0.260**
Cd	16	8	0.2-274	24	5.55	45.47	0.265**
Cu	440	276	15-7200	636	5.62	44.90	0.252**
Zn	763	393	26-12971	1161	5.02	39.00	0.272**

\* Prueba de Kolmogorov-Smirnov. Si  $K-S \geq 0.100$ ,  $p < 0.05$ , la distribución no es normal

\*\*  $p < 0.05$

**Tabla II.2.** Estadísticas descriptivas del  $\log_{10}$  de las concentraciones de EPT en la fracción <600 µm de suelo del área de Villa de la Paz y Matehuala (N=350).

Elemento	Promedio (mg/kg)	Mediana (mg/kg)	Sesgo	Curtosis	K-S $_{\log_{10}}$ *
As	336	256	0.19	0.27	0.082**
Pb	279	231	0.44	-0.16	0.093**
Cd	10	8	0.45	1.04	0.083**
Cu	266	276	-0.18	0.86	0.067**
Zn	433	393	0.46	0.29	0.083**

\* Prueba de Kolmogorov-Smirnov. Si  $K-S_{\log_{10}} \geq 0.100$ ,  $p < 0.05$ , la distribución no es log-normal

\*\*  $p < 0.05$

**Tabla II.3.** Rangos de concentración de EPT (mg/kg) reportadas para diferentes tipos de suelos en sitios no contaminados (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Elemento	Tipo de suelo				
	Fluvisol	Rednzina	Castañozem	Histosol	Chernozem
As	3.4-30			0.6-66.5	1.8-23
Pb	16-96	17-280	8-70	1.5-176	10-70
Cd	0.21-2	0.38-0.84		0.19-1.5	0.18-0.71
Hg		0.01-0.5		0.04-1.11	0.02-0.53
Cu	3-160	7-70	8-140	1-113	7-70
Zn	34-180	10-570	25-770	5-250	20-246

Sin embargo, las concentraciones de EPT registradas en el margen NE del área de estudio estos no podrían considerarse los fondos naturales de referencia para definir la extensión de las áreas impactadas y la severidad de la contaminación asociada a las actividades minero-metalúrgicas, debido a que la presencia de mineralizaciones polimetálicas puede ocasionar anomalías geoquímicas locales que se manifestarían en elevadas concentraciones superficiales de metales (Hudson y col., 1997). Entre los objetivos de este estudio no se contempló la determinación de los niveles de fondo de suelos en áreas mineralizadas, por lo que el diseño del muestreo aplicado no asegura lograr identificar tales concentraciones naturales. Por lo tanto, se recurrió a las guías de calidad ambiental interinas del gobierno canadiense para suelos de uso residencial y de recreación, como valores de referencia para Cd (10 mg/kg). En el caso del Cu y Zn, se establecieron valores de referencia cercanos a las guías ambientales canadienses, 100 y 250 mg/kg, respectivamente. Para el caso del Pb se seleccionaron los valores guías de los Estados Unidos, a partir de la cual se recomienda la remediación del suelo en áreas de recreación infantil (400 mg/kg) y de uso común (1200 mg/kg) (USEPA, 2001). Mientras que en el caso del As, el valor de referencia seleccionado fue 100 mg/kg, el cual fue establecido como nivel de limpieza para un sitio minero contaminado en base a un análisis de riesgo en los Estados Unidos (Davis y col., 2001).

Estas concentraciones fueron seleccionadas debido a la carencia de valores de referencia oficiales para México. Aunque cabe señalar que recientemente se publicó el Proyecto de Norma PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico y metales pesados (DOF, 2005). En ese documento se proponen valores de referencia para As, Cd y Pb, pero no para Cu y Zn, considerando los usos de suelo residencial e industrial. La concentración de referencia señalada para As (22 mg/kg) es mucho menor a la empleada en este estudio, mientras que la concentración de Cd resultó ser mayor (37 mg/kg). Con respecto al Pb, el valor de referencia preestablecido en el proyecto de norma es igual al que se consideró en este estudio (400 mg/kg).

El establecimiento de valores de referencia o concentraciones máximas permitidas oficiales presenta la ventaja de poder ser aplicadas consistentemente en diferentes sitios sin la necesidad de realizar costosos estudios específicos en cada sitio. Sin embargo, las diferencias en uso del suelo, tipos de suelo y los ambientes subterráneos, pueden influir significativamente en la exposición y consecuentemente en el riesgo para la salud en

sitios con niveles de contaminación similares (Labieniec y col., 1996). Por lo tanto, en esta etapa, se emplearon valores de referencia sólo como una base para la construcción de los mapas de iso-concentración. Así, las áreas definidas en los mapas reflejarán la distribución de los contaminantes con respecto a niveles establecidos para la protección de la población humana bajo consideraciones que no necesariamente representan las condiciones del sitio de estudio. Por esta razón, las áreas de baja, media y alta contaminación determinadas en los mapas no necesariamente coinciden con aquellas que representan iguales niveles de riesgo para la salud.

La **Tabla II.4** presenta los parámetros establecidos para la construcción de los mapas de iso-concentración y los errores estimados de la interpolación durante el análisis geoestadístico con el método *kriging*.

**Tabla II.4.** Parámetros considerados en el análisis geoestadístico con el método *kriging* ordinario de los datos de concentración de EPT en 350 muestras de suelo superficial y errores de interpolación estimados.

Elemento	Modelo	Clases de distancias	Efecto Nugget	No. Mínimo de Vecinos considerados	No. Máximo de Vecinos considerados	EM	EEM	RCME
<b>As</b>	Exponencial	400	0.0000	8	24	2.61	549	0.96
<b>Pb</b>	Exponencial	400	0.1409	8	24	-16.54	1671	0.97
<b>Cd</b>	Exponencial	200	0.1089	16	16	-0.3146	14	1.18
<b>Cu</b>	Exponencial	200	0.0872	16	16	-6.096	378	1.21
<b>Zn</b>	Exponencial	400	0.2703	8	16	-13.25	1052	1.08

En todos los casos analizados en este estudio, el modelo exponencial fue el que mejor se ajustó al variograma generado para cada elemento. Los valores de EM indican una sobreestimación de los valores interpolados con respecto a los valores reales de todos los elementos, con excepción del As, en donde la interpolación subestimó ligeramente a los valores reales. Los valores de RCME señalan que el EEM es muy similar a la varianza de la interpolación de cada caso. En general, se puede considerar que el método de interpolación seleccionado presentó un desempeño aceptable si se considera que al realizar el análisis geoestadístico de los logaritmos de un conjunto de datos por el método *kriging*, éste tiende a exagerar cualquier error asociado a la estimación al retransformar los resultados exponencialmente (Goovaerts, 1997; Juang y col., 2001).

Las **Figuras II.2 a II.6** presentan respectivamente los mapas de iso-concentración de As, Pb, Cd, Cu y Zn. En estos mapas puede observarse que existe un patrón de dispersión de los elementos analizados que coinciden claramente con la dirección de los arroyos que drenan el área, lo cual confirma que el arrastre de partículas a través de los arroyos desde los depósitos de residuos de mina ubicados en Villa de la Paz es una importante ruta de dispersión de los contaminantes según se reportó anteriormente (Castro-Larragoitia y col., 1997; Razo y col., 2004). Además, tal como se había considerado, es posible observar que el transporte de estos residuos a través del arroyo “La Paz” ha ocasionado un importante impacto en suelo incluso al E de Matehuala. La considerable extensión de suelo que ha sido impactada por transporte fluvial indica que ocurre el desbordamiento de los arroyos, aunque, debido a la aridez del sitio, el material que permanece en el lecho de los arroyos podría también dispersarse por acción del viento durante la temporada seca.

El transporte eólico de partículas desde las presas de jales también ha sido considerada como una importante ruta de dispersión de EPT (Razo y col., 2004). Este efecto puede ser claramente identificado para el caso del As, que presenta un incremento en su concentración en el suelo al N de las presas de jales activas (TD1, TD2 y TD3 de la **Figura I.1**).

Es interesante notar que se presentan diferencias en la distribución de los contaminantes con respecto a las potenciales fuentes presentes en Villa de la Paz. Así, se observa que la dispersión de As, Cd, Cu y Zn estaría preferentemente asociada a las presas de jales, mientras que el Pb, además de las presas de jales, se observa una asociación a los depósitos de residuos de mina históricos que se localizan en el poblado de Villa de la Paz. Durante una campaña de muestreo, se colectaron tres muestras de estos depósitos y el análisis químico de la fracción <600  $\mu\text{m}$  de este material reveló concentraciones de Pb superiores a 10 000 mg/kg, que corresponderían a los máximos niveles de este metal que hayan sido reportados en el sitio. Estas muestras no fueron consideradas en la construcción de mapas de iso-concentración para evitar un incremento en el error de la interpolación debido a que representan una discontinuidad de la unidad ambiental analizada (suelo) y afectarían significativamente la normalidad del grupo de datos (Juang y col., 2001).

Con respecto a las fuentes de contaminación, en los casos de As, Cu y Zn, se observa que existen áreas de moderada concentración que se asocian a fuentes distintas a los

jales. Estas áreas se asocian a sitios localizados de la sierra El Fraile, y en los casos del As y Cu, coinciden con la ubicación de las minas actualmente activas. Es probable que las principales fuentes de esta dispersión sean los terreros depositados en las cercanías de estas minas, pero también habría que considerar la erosión del sustrato rocoso mineralizado causada por la construcción de caminos y las propias obras de minado.

Con respecto a la influencia de las áreas mineralizadas de Villa de la Paz, se observa que las áreas que presentan las concentraciones más bajas consideradas en la construcción de los mapas de distribución de As (100 mg/kg), Cu (100 mg/kg) y Zn (250 mg/kg), se extienden a lo largo de la Sierra El Fraile y presentan una dispersión que coincide con la hidrología superficial del área. El suelo del área de estudio es de origen aluvial, lo cual se refiere al relleno de cuencas con material procedente de terrenos altos que ha sido arrastrado por corrientes de agua y depositado en las planicies (Hillel, 1998). Por lo tanto, no se debe descartar que la formación de suelos con material procedente de la Sierra El Fraile sea el origen de concentraciones relativamente elevadas de estos elementos. Una importante influencia de mineralizaciones polimetálicas en el incremento de metales en suelos aluviales ha sido reportada por Hudson y col. (1997), siendo un importante factor la formación de abanicos aluviales. Estas formaciones son particularmente comunes en regiones áridas o semiáridas en donde la vegetación es escasa y el transporte de sedimentos ocurre esporádicamente pero con gran violencia durante las tormentas. Se establecen en las bases de montañas donde los arroyos de alta energía alcanzan superficies relativamente planas de la cuenca en un valle. En este punto, el gradiente del arroyo disminuye abruptamente permitiendo que las gravas, arenas y otros sedimentos se depositen. En el área de Villa de la Paz es posible apreciar que en las laderas bajas de la sierra El Fraile se presentan depósitos aluviales, aunque no presentan la forma característica de un abanico (**Figura II.7**)

Otro interesante patrón de dispersión se observa en el caso del Pb (**Figura II.3**) en donde se aprecia que una importante extensión de suelo al N y NE de Matehuala presenta concentraciones mayores a 400 mg/kg. El hecho de que este patrón coincida con la localización de la fundición de plomo que operó en esta ciudad y con la dirección de los vientos dominantes, es una fuerte evidencia para considerar que la fuente de esta contaminación sea atribuible a las antiguas emisiones de la fundición (Grzebisz y col., 2001; Fernández-Turiel y col., 2001). Aún cuando la fundición interrumpió sus operaciones hace 40 años y sea probable que los niveles de Pb originalmente

ocasionados por el depósito en el suelo de partículas atmosféricas emitidas durante la operación metalúrgica hayan cambiado, seguramente aun se han mantenido concentraciones por encima de los niveles naturales de Pb (Hrsak y col., 2000). Además, es importante considerar que otras actividades humanas, así como los efectos de la lluvia y el viento, posteriores al cierre de la fundición, hayan contribuido significativamente en la redistribución de Pb en una área más extensa que aquella originalmente impactada durante la operación de la fundición (Andronikow y col., 2000; Machemer y Hosick, 2004). Además del impacto de las emisiones en los niveles de Pb en suelo, también se aprecia un posible incremento en las concentraciones de As, Cd y Zn que podría estar asociado a la deposición de partículas procedentes de esta fundición.

Un impacto más localizado en el área donde se ubicó la fundición de Pb en Matehuala se observa en los mapas de As, Pb, Cd y Zn. Durante el muestreo efectuado en esta área, se observó la acumulación de residuos intemperizados en el sitio donde se localizó la chimenea principal de la fundición. Los análisis químicos de una muestra de estos residuos reveló concentraciones de 26 705 mg/kg As, 3663 mg/kg Pb, 1435 mg/kg Cd, 1948 mg/kg Cu, y 13 067 mg/kg Zn; que son las concentraciones más elevadas de As, Cd y Zn que se hayan reportado en el sitio. Estos resultados indican que el impacto de suelo atribuible a la fundición no se limita sólo a la emisión de partículas fugitivas, sino también al inadecuado manejo de los residuos metalúrgicos que fueron depositados dentro de las instalaciones de la planta de fundición. Esta muestra no fue considerada en el análisis geoestadístico por ser una discontinuidad con respecto al medio que se analizaba.

Otra fuente de contaminación que se presentó en el área de estudio fue una pequeña fundición secundaria de Pb que se localizó en el área donde se encuentra la comunidad El Nuevo Carmen. En el mapa de iso-concentración de plomo se observa que el impacto en los niveles de Pb en suelo aledaño a las instalaciones de esta fundición podría ser muy limitado. Esta fundición trabajó sólo durante 4 años (Ricardo Loyola, comunicación personal), por lo que es probable que el corto periodo de operaciones sea la causa de la limitada dispersión de Pb desde esta fuente. La emisión de partículas fugitivas es la principal ruta de dispersión de Pb en suelos aledaños de fundiciones secundarias de Pb (Goyal y col., 2005).

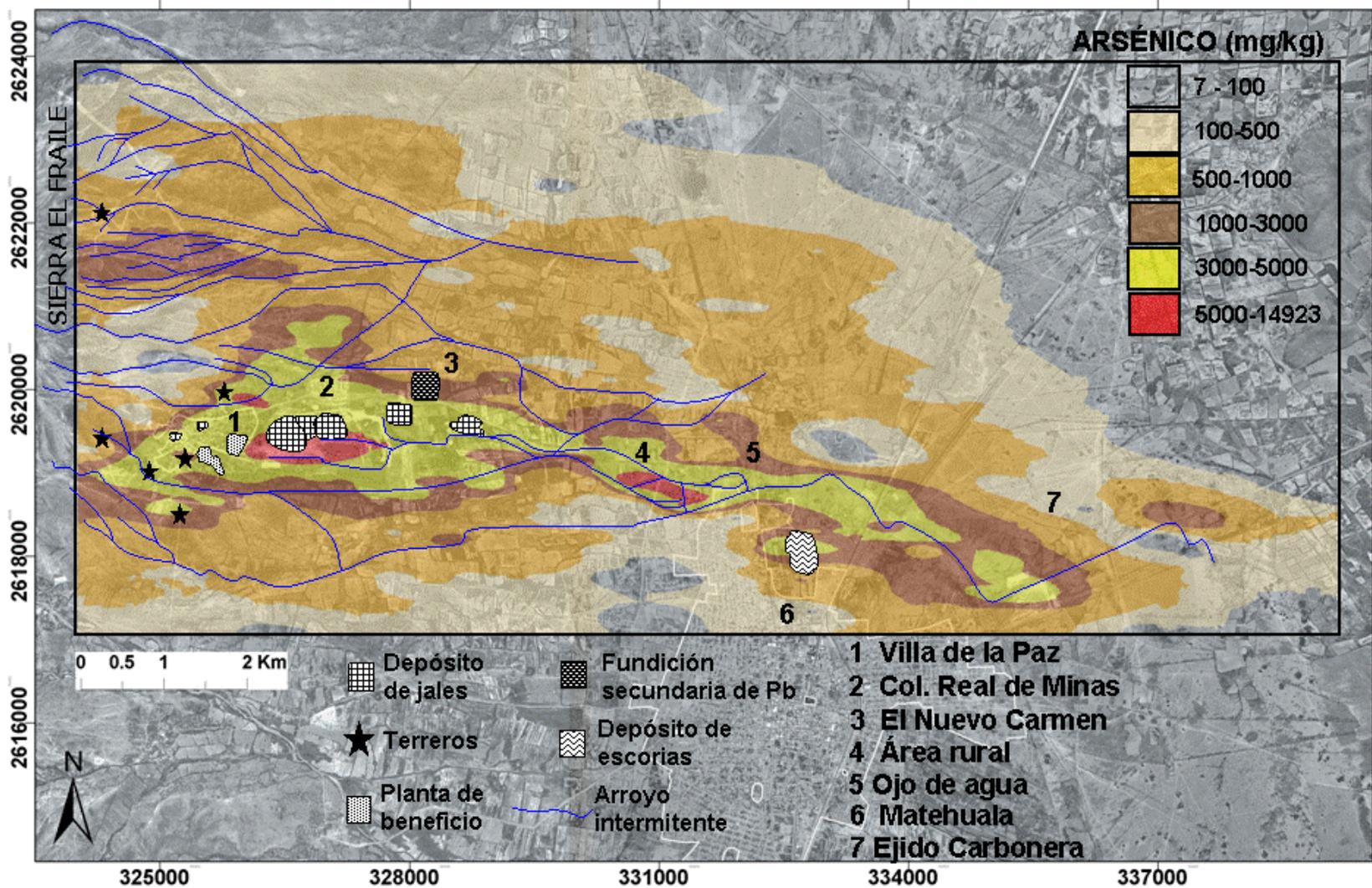


Figura II.2. Distribución espacial de As obtenida por el método de interpolación geoestadístico *kriging* a partir de los datos de 350 muestras de suelo superficial.

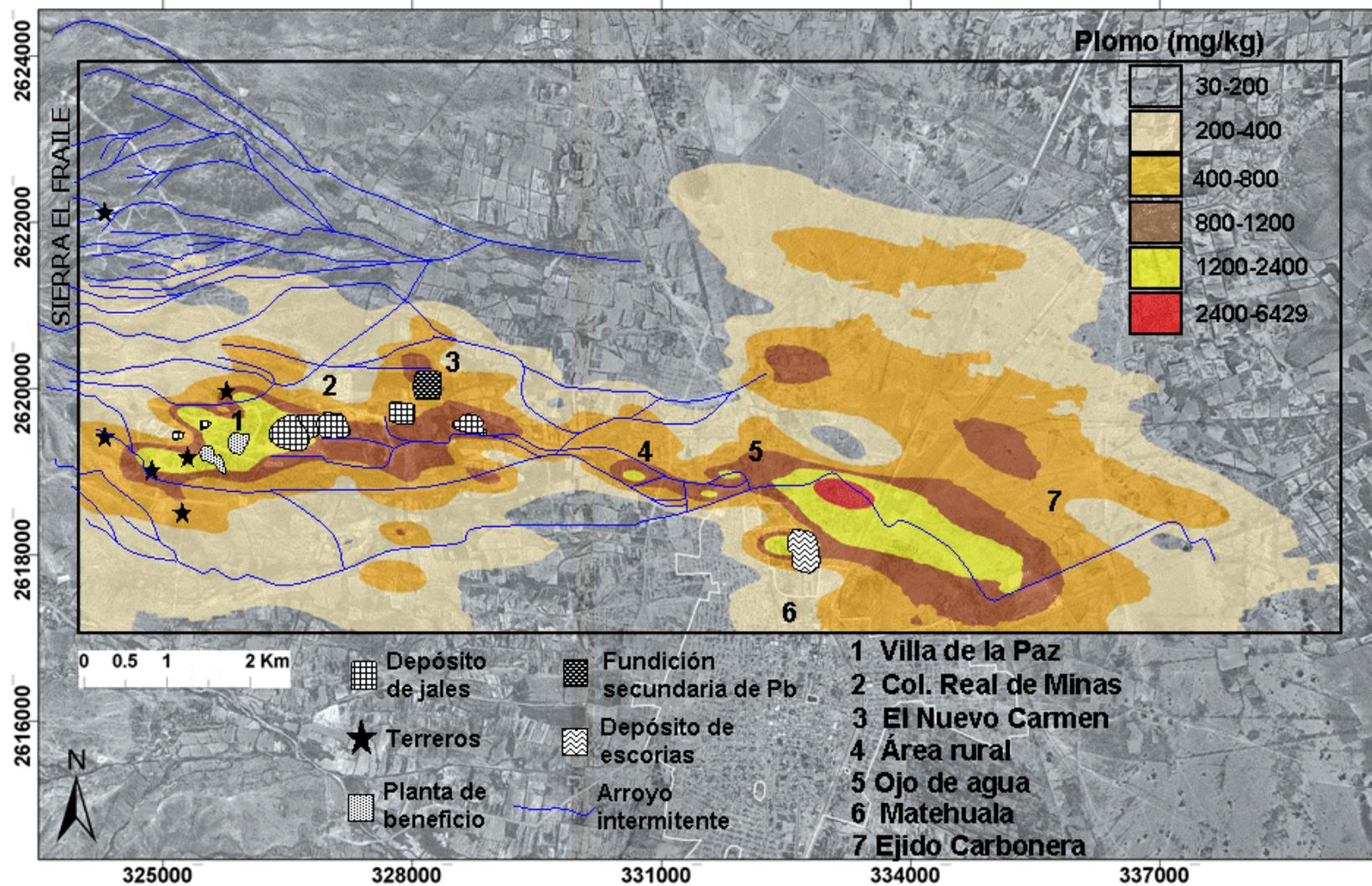


Figura II.3. Distribución espacial de Pb obtenida por el método de interpolación geostatístico *kriging* a partir de los datos de 350 muestras de suelo superficial.

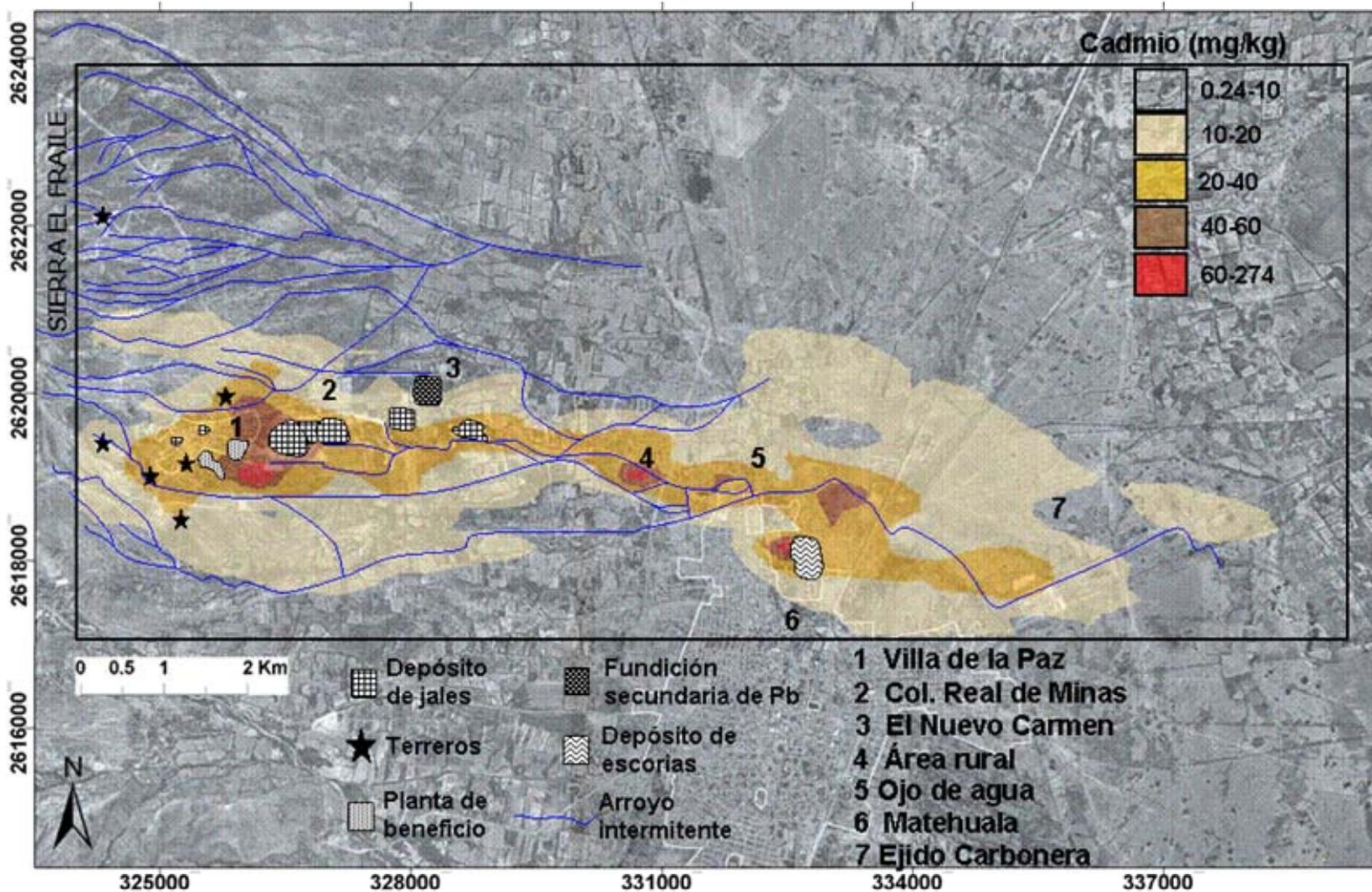


Figura II.4. Distribución espacial de Cd obtenida por el método de interpolación geostadístico *kriging* a partir de los datos de 350 muestras de suelo superficial.

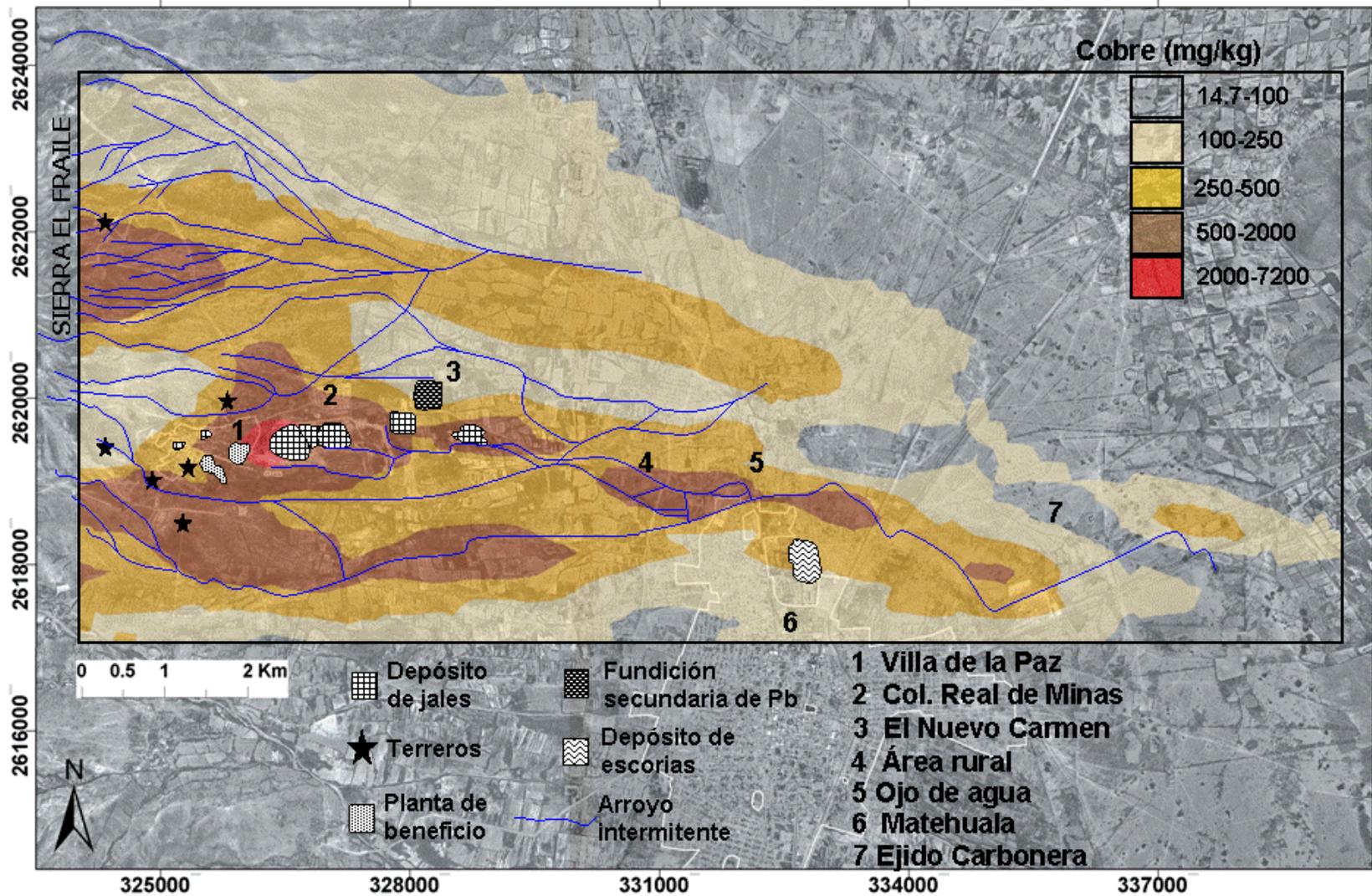


Figura II.5. Distribución espacial de Cu obtenida por el método de interpolación geostatístico *kriging* a partir de los datos de 350 muestras de suelo superficial.

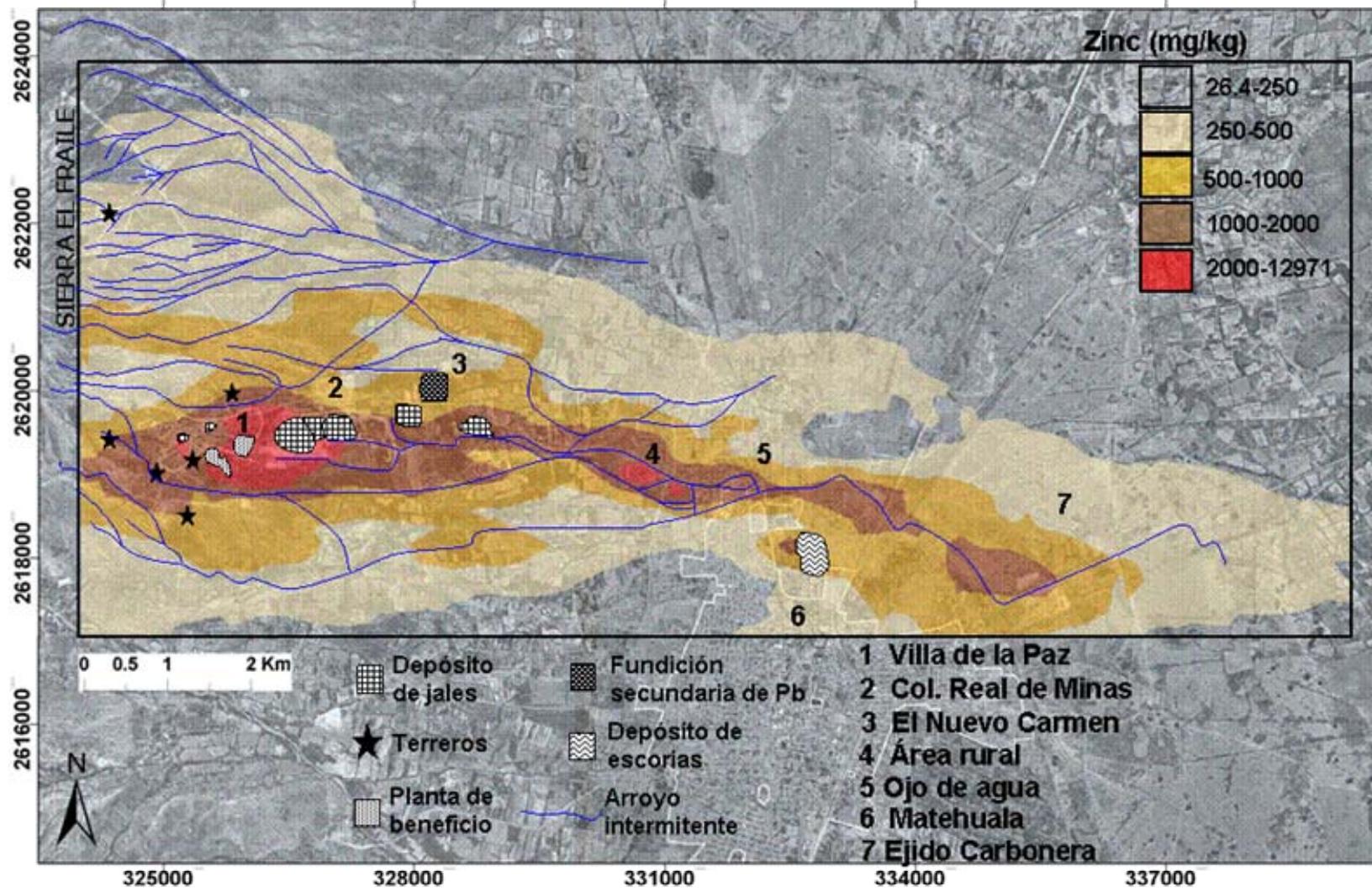


Figura II.6. Distribución espacial de Zn obtenida por el método de interpolación geostatístico *kriging* a partir de los datos de 350 muestras de suelo superficial.

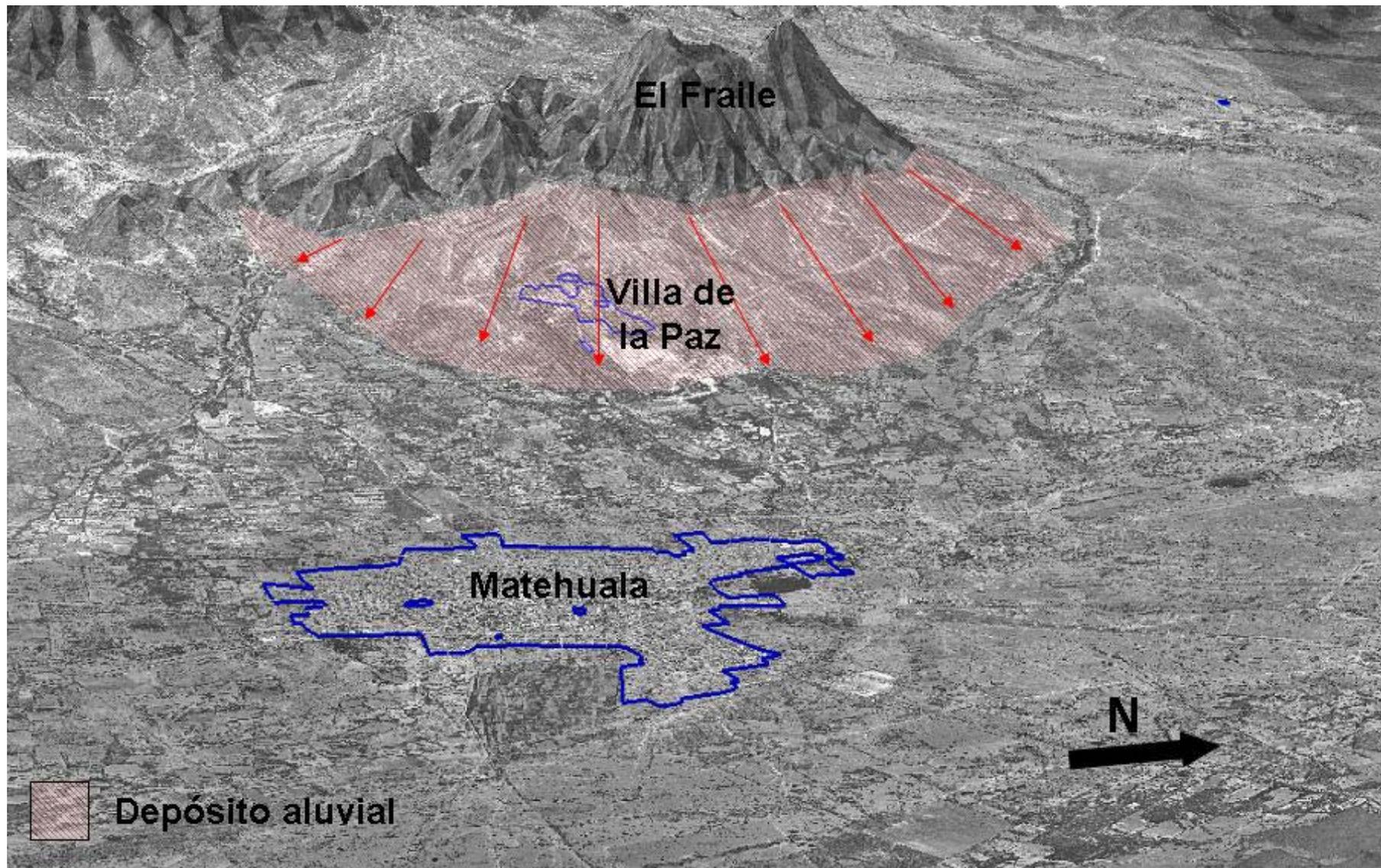


Figura II.7. Abanico aluvial en las laderas bajas de la sierra El Fraile.

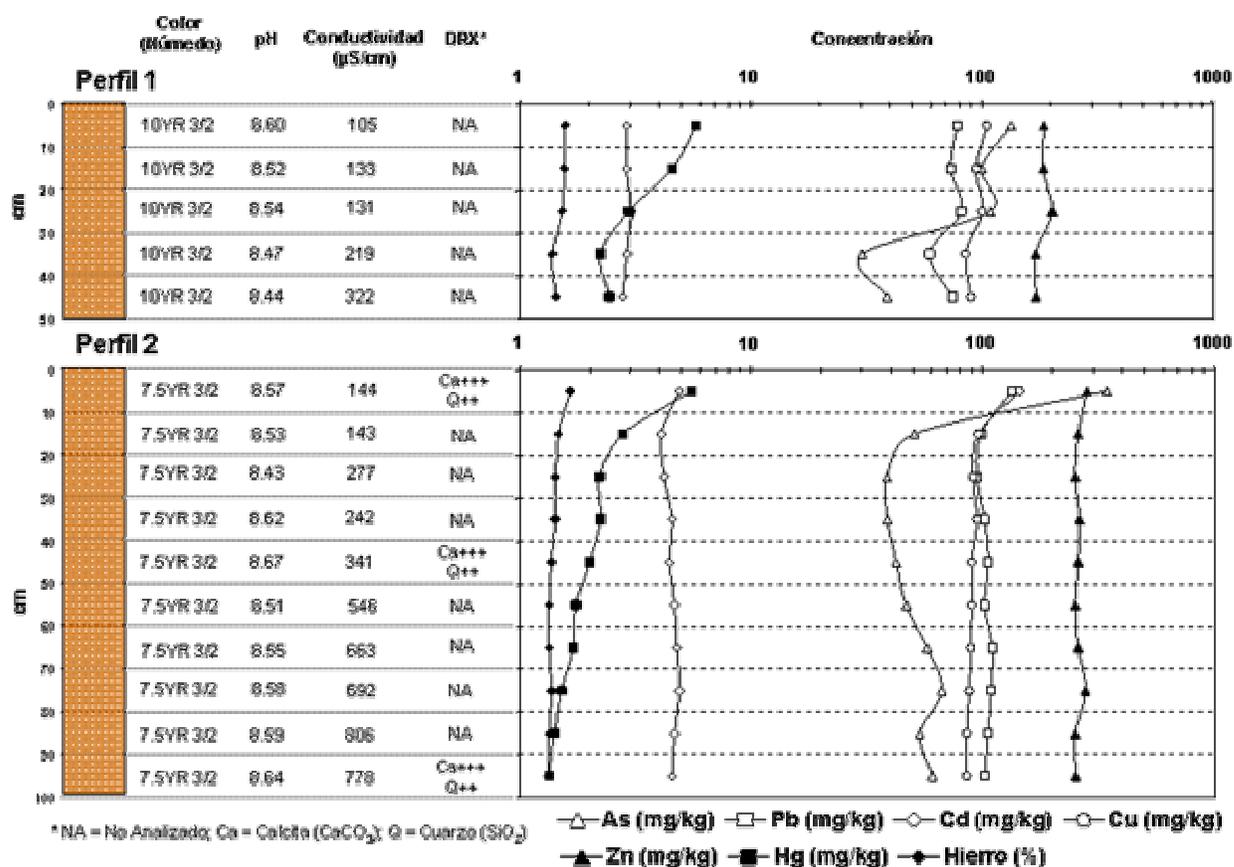
Los resultados de la distribución espacial de EPT en suelos superficiales del área bajo estudio coinciden con la información previamente reportada para este mismo sitio, donde se señala la importante influencia de los arroyos y del viento en la dispersión de contaminantes desde las presas de jales (Castro y col., 1997; Razo y col., 2004).

Sin embargo, en este estudio se encontró que la situación en el área de estudio es aún más complicada debido a la presencia de otras fuentes de contaminación tales como residuos de mina históricos, las fundiciones de Pb que operaron en El Nuevo Carmen y Matehuala y las posibles anomalías geoquímicas naturales atribuidas a las mineralizaciones presentes en Villa de la Paz. La presencia de diferentes fuentes de contaminación en el área podría repercutir en las futuras acciones para mitigar los impactos y reducir los riesgos ecológicos y para la salud humana que representa los elevados niveles de EPT en suelo.

A continuación se discuten los resultados obtenidos del análisis de las muestras colectadas a diferentes profundidades. En este muestreo, las zanjas más profundas alcanzaron hasta 1 m de profundidad, sin embargo, en algunos puntos de muestreo la capa de suelo fue muy delgada y sólo se pudieron excavar 30 o 40 cm antes de encontrar el material parental o capas de caliche. Los puntos de muestreo seleccionados para este muestreo corresponden a áreas previamente identificadas como de alta concentración de arsénico y plomo (**Figura II.1**).

En la **Figura II.8** se presentan los resultados de la caracterización de las muestras de suelo profundo colectadas en Villa de la Paz. El suelo de los dos perfiles de este sitio presentaba un aspecto homogéneo. El color del suelo húmedo en la escala Munsell y el pH de pasta en muestras colectadas cada 10 cm no presentaron variaciones significativas con respecto a la profundidad, lo cual sugiere la presencia de un solo horizonte. La caracterización por DRX de las fases minerales mayores reportaron que estos suelos están constituidos principalmente por calcita y cuarzo, que se presentan en proporciones similares a lo largo del perfil. Los elevados contenidos de calcita sería la principal causa del pH ligeramente alcalino que presenta el suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Por otra parte, los niveles de conductividad se incrementaron en las muestras más profundas. La conductividad del suelo está determinada por la concentración de sales iónicas solubles (Russell, 1973). Considerando que las muestras fueron colectadas durante la temporada de lluvias (julio de 2004), es probable que el incremento de la conductividad en

las secciones más profundas se deba a la lixiviación de sales solubles durante eventos de precipitación.



**Figura II.8.** Variación vertical de pH, conductividad y concentración de EPT en perfiles de suelo de Villa de la Paz.

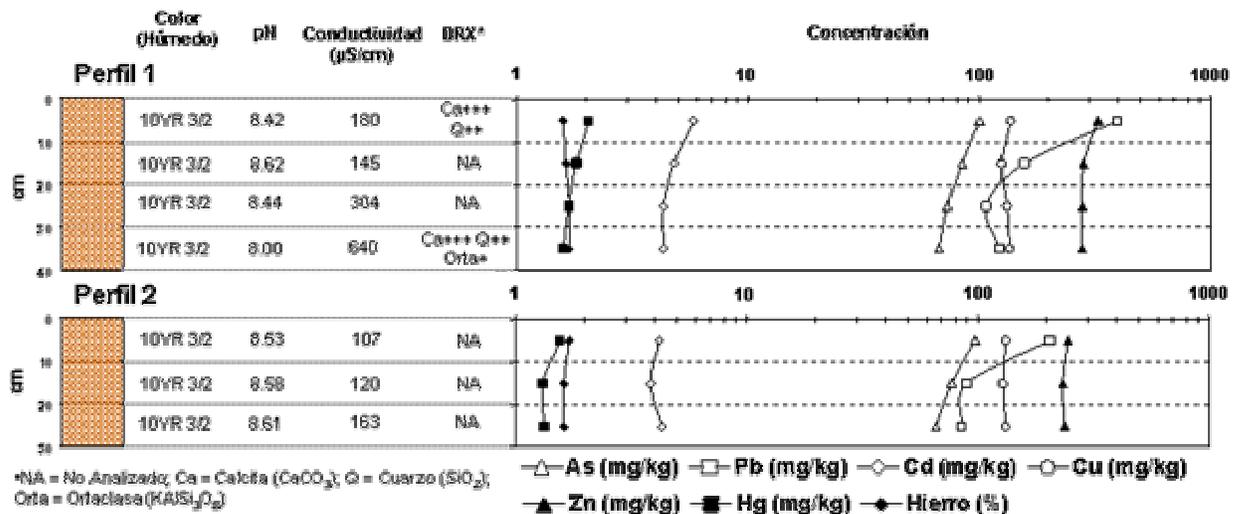
Con excepción del As y Hg, se observa que las concentraciones de los elementos analizados se mantienen prácticamente constantes en el perfil 1, mientras que en el perfil 2 se observa un ligero incremento en la concentración de Pb, Cd, Cu, Zn y Fe en los primeros 10 cm. En el caso de As y Hg se observan variaciones más pronunciadas con respecto a la profundidad en ambos perfiles. Estas muestras provienen del área que se considera impactada por polvos provenientes de las presas de jales, por lo que es probable que el enriquecimiento superficial de los elementos analizados se deba al depósito de partículas de jales durante la presencia de fuertes vientos en dirección N.

Resulta interesante que las concentraciones de EPT en las secciones más profundas se mantengan constantes en valores que superan los valores reportados como naturales para suelos no impactados (**Tabla II.3**, Kabata-Pendias y Pendias, 2001). La movilidad vertical de metales en suelos alcalinos bajo climas áridos es bastante limitada (Plant y col., 2001). Pero, esta movilidad podría incrementarse debido a la formación de complejos metálicos estables con sustancias orgánicas solubles bajo pH alcalino (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Por otra parte, es reconocido que la movilidad de As en suelos puede ocurrir en un amplio rango de pH (Smedley y Kinniburgh, 2002). Sin embargo, esta movilidad está fuertemente controlada por procesos de adsorción en arcillas, óxidos de Fe-Mn y materia orgánica (Kabata Pendias y Pendias, 2001). Así, con la información disponible hasta este momento, sería arriesgado plantear que las concentraciones relativamente elevadas de los elementos analizados en las secciones profundas de suelo, se asocian a su migración química desde las capas de suelo superficial.

Resulta interesante notar que las concentraciones de As, Cu y Zn en las secciones más profundas de estos perfiles coincidan con aquellas concentraciones de suelo superficial que se sospecha corresponden a anomalías geoquímicas de las áreas mineralizadas, de acuerdo a lo descrito en los mapas de iso-concentración de estos elementos. Así, las concentraciones reportadas en las secciones profundas podrían representar niveles naturales de estos elementos en las áreas mineralizadas.

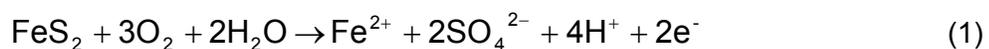
Los perfiles de suelo colectados en el área del Nuevo Carmen (**Figura II.9**) presentan características muy similares al suelo de Villa de la Paz, por lo que se considera que corresponden a una misma unidad edáfica. Pero en el caso de estos perfiles, las concentraciones de Pb en las muestras de la sección de 10 cm más superficial, son significativamente más elevadas con respecto a aquellas de las secciones más profundas, mientras el resto de los elementos presentan sólo un ligero incremento en la capa superficial. El incremento en las concentraciones superficiales de Pb debe estar asociado al depósito de partículas emitidas por la fundición secundaria de Pb que operó en esta área.

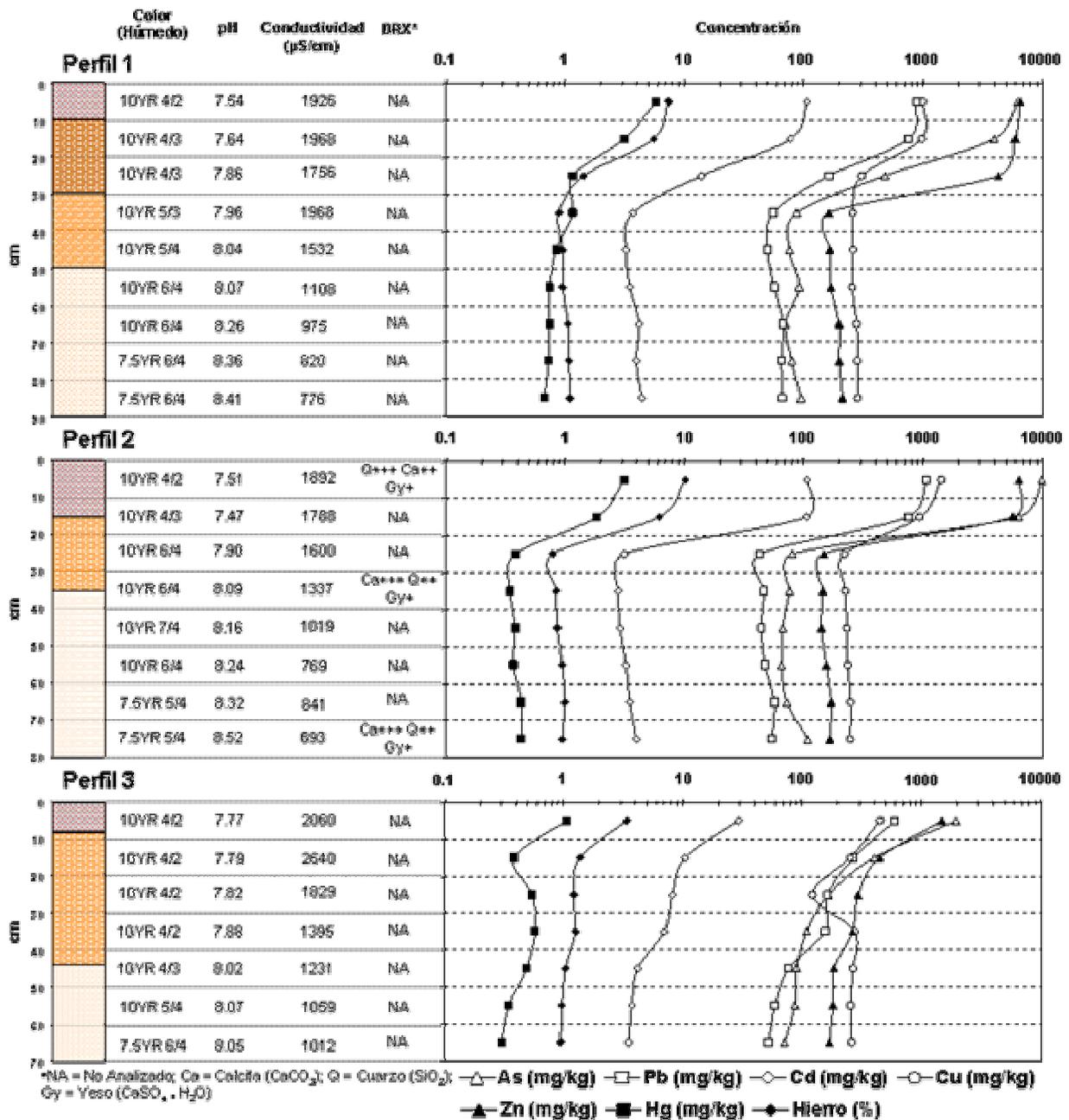
Las concentraciones de EPT en las secciones de suelo más profundas son semejantes a los niveles encontrados en los perfiles de Villa de la Paz, reforzando aún más la hipótesis de que corresponden a los valores naturales de estos elementos que se presentan enriquecidos por una posible influencia de las rocas mineralizadas del área.



**Figura II.9.** Variación vertical de pH, conductividad y concentración de EPT en perfiles de suelo de El Nuevo Carmen.

En los perfiles de suelo muestreados en el área rural al W de Matehuala, donde se han reportado elevadas concentraciones de EPT por efecto de la acumulación de jales transportados por arroyos (Razo y col., 2004), se observan marcadas diferencias con respecto a los perfiles de Villa de la Paz y de El Nuevo Carmen (**Figura II. 10**). En este caso, los perfiles de suelo presentan una secuencia de horizontes claramente identificables por variaciones en el color del suelo. Además, se observaron interesantes variaciones en los valores de pH y conductividad, presentándose un incremento gradual de pH conforme aumenta la profundidad del suelo, mientras que la conductividad disminuye al aumentar la profundidad. Además, los componentes mayores en el perfil 2 presentan un enriquecimiento de cuarzo y yeso en los primeros 10 cm, pero en las secciones más profundas, el contenido de calcita se incrementa. La presencia en los primeros 10-15 cm del suelo de jales con un avanzado grado de oxidación de sus sulfuros explicaría las variaciones de pH y conductividad ya que durante la oxidación de los sulfuros metálicos pueden liberar iones H<sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de acuerdo a la siguiente reacción general, correspondiente a la oxidación química de la pirita (Sengupta, 1993):





**Figura II.10.** Variación vertical de pH, conductividad y concentración de EPT en perfiles de suelo del área rural al W de Matehuala.

Así, el incremento del pH en la superficie de estos perfiles podría ser consecuencia de la generación de acidez asociada a la oxidación de los sulfuros, mientras que el incremento en la concentración de iones o sales solubles provocaría el aumento de la conductividad

observado. Es importante señalar que la generación de iones  $H^+$  durante la oxidación de sulfuros metálicos no necesariamente implica una inmediata acidificación del medio (Dold y Fontobé, 2001). Los niveles de pH cercanos a la neutralidad en la sección de suelo donde es más notable la evidencia de oxidación de sulfuros, podría deberse a la presencia de calcita, la cual favorecería la neutralización de los iones  $H^+$ , amortiguando la disminución del pH y manteniéndolo en el rango neutro. La neutralización de la acidez implica el consumo de calcita, además de la formación de yeso cuando las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  exceden el producto de solubilidad de ese compuesto, según la siguiente reacción (Ritchie, 1994):



El consumo de calcita y la precipitación de yeso [ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ] durante la neutralización explicarían el cambio en el contenido de componentes minerales mayores que se observó en los primeros 10 cm del perfil 2.

Cabe recordar que el área de donde provienen estos perfiles se encuentra cubierta por una capa de jales. Entonces, la variación en el contenido de los componentes minerales mayores de la sección superficial de estos perfiles también podría verse alterada por la presencia de material con una mineralogía diferente a la del suelo natural. No obstante, en un estudio previo se encontró que la calcita es también el principal componente de las muestras de jales no alterados (Razo, 2002), por lo que su acumulación en esta área no explicaría la variación en la mineralogía mayor del suelo superficial. Por otra parte, el análisis por DRX de muestras de suelo más profundas también indica la presencia de yeso como el tercer principal componente mineral. Entonces, la presencia de yeso en la sección superficial de estos perfiles podría deberse no sólo a su precipitación durante reacciones de neutralización, sino también a una condición natural de este suelo. De acuerdo a la cartografía edafológica del área de estudio, los suelos presentan un enriquecimiento de yeso hacia el centro topográfico del valle (INEGI, 1979).

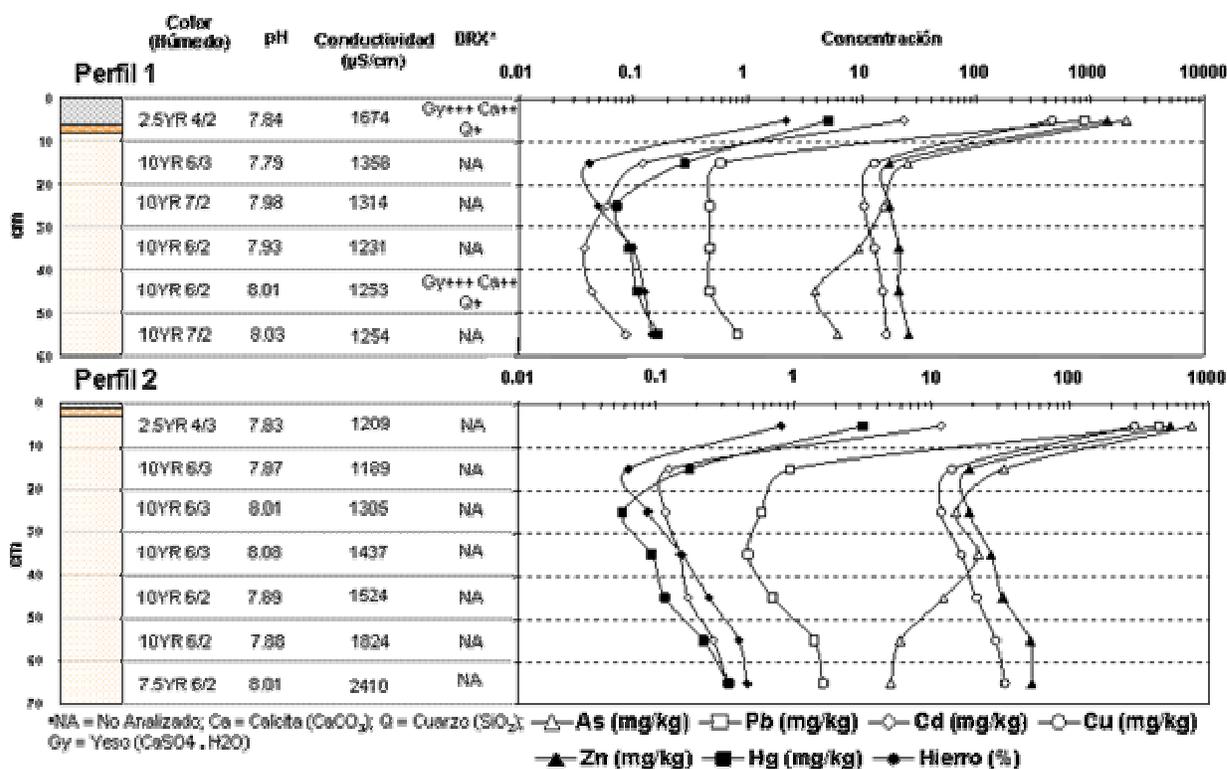
Las concentraciones de EPT más elevadas en estos perfiles coinciden con los espesores de las capas de jales encontradas y disminuyen significativamente a profundidades entre 20 y 30 cm para posteriormente mantenerse constantes. En este caso se presenta una mayor posibilidad de que exista una migración vertical de los contaminantes en las capas superficiales debido a la formación de especies de EPT con una relativamente mayor movilidad química durante la oxidación de sulfuros (Goh y Lim, 2005). A esto se agregaría

la disminución de pH observada en las secciones de suelo en los primeros 30 cm del perfil, la cual podría incrementar ligeramente la movilidad de los metales en el orden  $Cd > Zn > Cu > Pb = Hg > Fe$  (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Sin embargo, esta movilidad también estaría influenciada por la presencia de materia orgánica y sitios de adsorción en las superficies minerales, por lo tanto, hasta este momento no es posible confirmar que las relativamente elevadas concentraciones encontradas en la sección de suelo siguiente a la capa de sulfuros oxidados se produzcan por la migración química de los elementos analizados y no por el transporte físico de partículas desde la capa superior.

Con respecto a las secciones más profundas, las concentraciones de EPT nuevamente son más elevadas a las que se han reportado como naturales para sitios no contaminados (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Aunque estas muestras provienen de un área más distante de las zonas mineralizadas, no se debe descartar la posibilidad de que estas concentraciones aún correspondan a anomalías geoquímicas. Comparando contra los perfiles de Villa de la Paz y El Nuevo Carmen, se observa que solo las concentraciones de Cd son similares a las encontradas en estos sitios, mientras que se presentan concentraciones más elevadas para As y Cu y menores para Pb, Zn, Fe y Hg. Estas variaciones podrían deberse a las diferencias observadas en las características de estos perfiles, pero una caracterización más completa de los horizontes de suelo aportaría suficiente información para identificar la fuente de estos elementos y los factores que influyen directamente en su enriquecimiento en las secciones más profundas de suelo en esta área rural. En esta caracterización detallada debe considerarse el análisis de parámetros fisicoquímicos que afectan la movilidad y reactividad de EPT en suelo como por ejemplo, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico y el potencial redox. Además, sería recomendable realizar la caracterización mineralógica por MEB de las especies portadoras de EPT en las secciones más profundas de los suelos. Por otra parte, técnicas de extracción selectiva secuencial son comúnmente empleadas para determinar la distribución de EPT entre las diferentes fracciones reactivas de los suelos (intercambiable, asociada a carbonatos, materia orgánica y óxidos de Fe y residual) y en este caso, su aplicación podría aportar valiosa información sobre la partición de los EPT con respecto a la profundidad de los suelos.

Los resultados de los dos perfiles de suelo colectados en el área rural al E de Matehuala (Ejido Carbonera) señalan importantes diferencias con respecto a los perfiles de suelo presentados anteriormente (**Figura II.11**). Estos perfiles fueron muestreados en un área

visiblemente afectada por jales que son arrastrados a través del arroyo La Paz. En ambos perfiles se encontró una delgada capa de jales con un espesor menor a 10 cm. A diferencia del área rural al W de Matehuala, no se observó evidencia de oxidación de los sulfuros en los jales. El pH de estos suelos fue ligeramente menor que en los suelos presentados anteriormente y no presentó variaciones importantes con respecto a la profundidad. Por otra parte, la conductividad en el perfil 1 se incrementa hacia la superficie, mientras que en el perfil 2 presenta un incremento hacia las secciones más profundas, aunque estas variaciones no son tan marcadas como aquellas observadas en el área rural al W de Matehuala.



**Figura II.11.** Variación vertical de pH, conductividad y concentración de EPT en perfiles de suelo del ejido Carbonera al E de Matehuala.

En cuanto a la mineralogía, sobresale el incremento en el contenido de yeso. Como se mencionó anteriormente, este comportamiento correspondería principalmente a las condiciones naturales del sitio bajo las cuales se presenta un incremento en el contenido de yeso hacia las áreas más bajas del valle (INEGI, 1979).

Las concentraciones de EPT sólo presentan niveles elevados en los primeros 10 cm de cada perfil, y pueden asociarse a la presencia de jales acumulados en esta sección. En las siguientes secciones se observa una importante disminución en las concentraciones que se mantienen prácticamente constantes en valores mucho menores que los reportados para los perfiles anteriores. De hecho, estas concentraciones se encuentran dentro de los rangos naturales reportados para suelos no contaminados (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Es claro que el suelo en el ejido Carbonera corresponde a un tipo diferente a aquellos de las áreas cercanas a Villa de la Paz; y por lo tanto se esperaría un comportamiento diferente de los EPT incorporados en el suelo de esta área. Además, a diferencia del suelo del área rural al W de Matehuala, en el suelo del ejido Carbonera no se encontró evidencia de oxidación de los sulfuros en los jales acumulados sobre la superficie. Esto sugiere que en este suelo se presentaría una menor movilidad de los contaminantes y por consiguiente una limitada migración hacia las secciones más profundas. Sin embargo, también debe considerarse que las menores concentraciones de EPT encontradas en el ejido Carbonera podrían deberse a que en este sitio es menos probable la presencia de anomalías geoquímicas, debido a su localización con respecto a las mineralizaciones que ocurren en Villa de la Paz.

#### **II.4. Conclusiones**

Se delimitaron las áreas más impactadas y se confirmó que el transporte de residuos de mina a través de arroyos intermitentes es la principal ruta de dispersión de los contaminantes. Otras rutas identificadas son: la dispersión eólica de jales, y el depósito de partículas emitidas por las fundiciones de Pb mientras estuvieron en operación. Además, se identificaron a los depósitos de residuos de mina históricos (terreros) como una importante fuente de contaminación por Pb.

No se descarta que algunas áreas donde se presentan concentraciones relativamente altas de EPT, correspondan a anomalías geoquímicas naturales ocasionadas por la presencia de mineralizaciones en el área de Villa de la Paz. Para poder esclarecer esto, será necesario realizar estudios geoquímicos especializados de los suelos aplicando un diseño de muestreo notablemente diferente al que se utilizó en este trabajo.

La distribución vertical de EPT en suelo, indicaron que las concentraciones más elevadas de estos elementos ocurren en las secciones más superficiales. Sin embargo, las concentraciones se mantienen relativamente elevadas en las secciones más profundas.

Con la información disponible hasta el momento aún no es posible atribuir estas concentraciones a las características naturales de estos suelos o a la probable migración química de los contaminantes, o a ambas. Una caracterización más completa de los suelos y la identificación de las especies de EPT que se presentan en las secciones más profundas aportarían suficiente evidencia para determinar la causa o causas de estas concentraciones.

## II.5. Referencias bibliográficas

- Amini, M., Afyuni, M., Khademi, H., Abbaspour, K.C. y Schulin, R. 2005. Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of Central Iran. *Science of the Total Environment*. 347: 64-77.
- Andronikov, S.V., Davidson, D.A. y Spiers, R.B. 2000. Variability in contamination by heavy metals: sampling implications. *Water, Air and Soil Pollution*. 120: 24-45.
- ATSDR. 1992. *Public Health Assessment Guidance Manual*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Lewis Publishers, MI.
- Castro, J. 1995. *Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von Santa María de la Paz, Mexiko, Tesis Doctoral*, Instituts für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe, 155 pag.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U. y Puchelt, H. 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico-Consequences for environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 58: 81-91.
- Cattle, J.A., McBratney, A.B. y Minasny, B. 2002. Kriging Method Evaluation for Assessing the Spatial Distribution of Urban Soil Lead Contamination. *Journal of Environment Quality*. 31: 1576-1588.
- Chen, M y Ma, L.Q. 1998. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. *Environmental Science and Technology*. 27: 1294-1300.
- Davis, A., Sherwin, D., Ditmars, R. y Hoenke, K.A. 2001. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environmental Science and Technology*. 35: 2401-2406.
- Dias, G.M. y Edwards, G.C. 2003. Differentiating Natural and Anthropogenic Sources of Metals to the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment*: 9:699-721.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2005. PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 67 p.
- Dold, B. y Fontobé, L. 2001, Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*. 74: 3-55.
- Einax, J.W. y Soldt, U. 1998. Multivariate geostatistical analysis of soil contaminations. *Fresenius J Anal Chem*. 361: 10-14.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute). 2003. ArcGIS9. Using ArcGIS geostatistical Analyst. 303 pp.

- Ersoy, A., Yunsel, T.T. y Cetin, M. Characterization of land contaminated by past heavy metal mining using geostatistical methods. *Arch Environ Contam Toxicol.* 46: 162-175.
- Facchinelli, A., Sacchi, E. y Mallen, L.: 2001, 'Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils', *Environmental Pollution*, **114**, 313-324.
- Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Llorens, J.F. y Sardi F. 2001. Assessment of smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health.* 23: 65-78.
- Glavin, R.J. y Hooda, S. 2005. A practical examination of the use of geostatistics in the remediation of a site with complex metal contamination history. *Soil and Sediment Contamination.* 3: 155-169.
- Goovaerts, P. 1997. *Geostatistics for natural resources evaluation.* Oxford Univ. Press, New York. 483 pp.
- Goyal, A., Small, J.M., Stackelberg, K., Bumistrov, P. y Jones, N. 2005. Estimation of fugitive lead emission rates from secondary lead facilities using hierarchical Bayesian models. *Environmental Science & Technology.* 39: 4929-4937.
- Grzebisz, W., Ciesla, L. y Diatta, J.B. 2001. Spatial Distribution of Copper in Arable Soils and in Non-Consumable Crops (Flax, Oil-Seed Rape) Cultivated Near a Copper Smelter. *Polish Journal of Environmental Studies.* 10: 269-273.
- Hillel, D. 1998. *Environmental Soil Physics.* Academic Press. 757 pp.
- Henshaw, S.L., Curriero, F.C., Shields, T.M., Glass, G.E., Strickland, P.T. y Breyse, P.N. 2004. Geostatistics and GIS: Tools for characterizing environmental contamination. *Journal of Medical Systems.* 28: 335-348.
- Hrsak, J., Fugas, M. y Vadjic, V. 2000. Soil contamination by Pb, Zn y Cd from a lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment.* 60: 359-366.
- Hudson, T.L., Borden, J.C., Russ, M. y Bergstrom, P.D. Controls on As, Pb, and Mn distribution in community soils of an historical mining district, southwestern Colorado. *Environmental Geology.* 33: 25-42.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática), 1979, Carta Edafológica Matehuala F-14-A-25, México.
- Juang, K., Lee, D. y Ellsworth, T.R. 2001. Using Rank-Order Geostatistics for Spatial Interpolation of Highly Skewed Data in a Heavy-Metal Contaminated Site. *Journal of Environmental Quality.* 30: 894-903.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 2001, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Florida, 331 pp.
- Labieniec, P.A., Dzombak, D.A. y Siegrist, R.L. 1996. Risk variability due to uniform soil remediation goals. *Journal of Environmental Engineering.* 122: 612-621.
- Machemer, S.D. y Hosick, T.J. 2004. Determination of soil lead variability in residential soil for remediation decision making. *Water, Air and Soil Pollution.* 151: 305-322.
- Malherbe, L. 2002. Designing a contaminated soil sampling strategy for human health risk assessment. *Accreditation Quality Assurance.* 7: 189-194.
- Markus, J. y McBratney, A.B. 2001. A review of the contamination of soil with lead II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead. *Environmental International.* 27, 399-411.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B. y Williams, L. 2001. Environmental Geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry.* 16: 1291-1308.
- Ritchie, A.I.M. 1994. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. En: *The environmental geochemistry of sulfide mine-waste* (D.W. Blowes & J.L. Jambor, Eds). Mineralogical Association of Canada. p 203-245.

- Razo, S.I. 2002. Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). *Tesis de Maestría*. CIEP-Facultad de Ingeniería, UASLP. San Luis Potosí. 185 pág.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 152: 129-152.
- Ruby, M.V., Davis, A., Link, T.E., Schoof, R., Chaney, R.L., Freeman, G.B. y Bergstrom, P. 1993. Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environmental Science and Technology*. 27: 2870-2877.
- Russell, E.W., 1973. *Soil Conditions and Plant Growth*. Longman. London & New York. 283-326 pp.
- Sengupta, M. 1993. *Environmental impacts of mining: monitoring, restoration, and control*. Lewis Publishers, London
- Shloeder, C.A., Zimmerman, N.E. y Jacobs, M.J. 2001. Comparison of Methods for Interpolating Soil Properties Using Limited Data. *Soil Sc Soc Am J*. 65: 470-479.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17: 517-568.
- Thayer, W.C., Griffith, D.A., Goodrum, P.E., Diamond, G.L., Hasselt, J.M. Application of Geostatistics to Risk Assessment. *Risk Analysis*. 23: 945-960.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. Residential Lead Hazard Standards-TSCA Section 403. Office of Pollution Prevention and Toxics. Environmental Protection Agency, U.S. [www.epa.gov/lead/leadhaz.htm](http://www.epa.gov/lead/leadhaz.htm)
- Webster, R. and Oliver, M. A. 2001. *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons. West Sussex. 265 pp.
- Zimmerman, D., Pavlik, C., Ruggles, A. y Armstrong, M.P. 1999. An Experimental Comparison of Ordinary and Universal Kriging and Inverse Distance Weighting. *Mathematical Geology*. 31: 375-390.

## CAPITULO III

### **Caracterización de las fases sólidas portadoras de As y Pb en suelos superficiales del Distrito Minero Santa María de la Paz (San Luis Potosí, México).**

#### **III.1. Resumen**

Se realizó la caracterización por MEB de suelos contaminados del área de estudio para identificar las principales fases portadoras de As y Pb. Considerando la potencial presencia de diferentes especies químicas en los suelos, se estudiaron muestras procedentes de áreas contaminadas por residuos de mina recientes e históricos, por las emisiones de la fundición secundaria de Pb que operó en la comunidad El Nuevo Carmen y por las emisiones de la fundición que se ubicó en Matehuala.

Las principales fases de As y Pb identificadas en estos suelos indican una clara influencia de la fuente responsable de la contaminación. Así, en el caso de las áreas impactadas por residuos de mina, se identificó arsenopirita [FeAsS] como la principal fase portadora de As, la cual se presenta comúnmente alterada a arseniatos férricos complejos. En contraste, las principales especies portadoras de As identificadas en suelos de Matehuala corresponden a arseniatos de Pb-Ca, así como sulfatos y carbonatos de Pb-Fe (Cu) con concentraciones variables de As.

En el caso del Pb, las fases más representativas de suelos contaminados por residuos de mina corresponden a mimetita [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] y galena [PbS], esta última presentando alteraciones a cerusita [PbCO<sub>3</sub>] y anglesita [PbSO<sub>4</sub>]. Mientras que en las áreas impactadas por fundiciones se identificaron sulfatos y carbonatos de Pb complejos.

Los resultados de la caracterización de fases portadoras de As y Pb aportan importante información que fortalece aún más la evidencia de que la contaminación de suelo de Villa de la Paz y Matehuala es atribuible a varias fuentes que se han presentado durante las diferentes etapas de las actividades minero-metalúrgicas desarrolladas en el área de estudio.

### **III.2. Introducción**

Los EPT son emitidos desde sus diferentes fuentes en diversas formas químicas (óxidos, sulfuros, sulfatos, etc) y físicas (polvos, escorias, jales, aleaciones etc), que presentan diferencias en su estabilidad química (Rodríguez y col., 1999).

Cuando estos elementos se incorporan en el ambiente, sufren reacciones que ocurren en y entre fases sólidas, acuosas y gaseosas. Estas reacciones son variadas y complejas, e involucran cambios en su especiación, es decir, en las formas químicas en que se presentan (O'Day, 1999).

El suelo es el medio donde los contaminantes sufren cambios más trascendentales en su especiación debido a que éste consiste de una mezcla heterogénea de diferentes sustancias orgánicas y minerales, por lo que la interacción entre un contaminante y este medio es compleja y varía dependiendo de la composición, las propiedades fisicoquímicas y de los procesos bioquímicos particulares de cada suelo, así como de la especie original portadora del EPT (Kabata-Pendias y Pendias, 2001; Plant y col., 2001). En el caso de los metales y metaloides, algunos de los factores más importantes que controlan su especiación en el suelo, son el pH, el potencial oxido-reducción, la temperatura, la humedad, el tiempo de residencia, las propiedades superficiales de los sólidos, la abundancia y especiación de sustancias acomplejantes, los aniones y cationes mayores, la presencia o ausencia de materia orgánica disuelta o particulada y la actividad biológica (Plant y col., 2001).

La especiación es el principal factor que controla la movilidad y toxicidad de un contaminante en el suelo (Plant y col., 2001). Por esta razón, cuando se evalúan los riesgos asociados a la presencia de uno o más contaminantes en este medio, es importante obtener información acerca de su especiación para determinar cómo reacciona o transforma según los cambios en las condiciones físicas y químicas para así comprender mejor su interacción con los seres vivos (Link y col., 1994; O'Day, 1999). Además, la predicción de la reactividad química y el transporte de EPT en el suelo a través de la especiación, son de fundamental importancia por los altos costos y dificultades técnicas asociados al diseño de una estrategia de remediación (O'Day, 1999; Ahn y col., 2005).

Determinar la especiación de EPT en suelo puede presentar serias dificultades debido a la complejidad de este medio y de la variedad de factores involucrados. Dependiendo del tipo de suelo, de las características climáticas del sitio y de la fuente de contaminación,

estos elementos pueden presentarse como iones libres o compuestos complejos que se encuentran disueltos en la solución intersticial del suelo o adsorbidos en la superficie de los componentes sólidos; así como constituyendo la fracción sólida en forma de compuestos tales como óxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros o fosfatos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Así, la identificación de los procesos geoquímicos que determinan la especiación de EPT en los suelos de Villa de la Paz y Matehuala, es una parte importante de la etapa de caracterización de la contaminación que se incluyó en este trabajo para comprender como los compuestos portadores de EPT presentes en los suelos estudiados influirían en el riesgo para la salud. Además, será fundamental conocer la especiación para la selección de una tecnología de remediación técnicamente apropiada.

Es importante considerar que la especiación de metales y metaloides en suelos depende en gran medida de las características del sitio y de las fuentes de contaminación. Por ejemplo, en el caso de sitios mineros donde se explotan yacimientos de sulfuros polimetálicos, la disposición de grandes volúmenes de residuos representa la principal fuente de contaminación por EPT (Klukanova y Rapant, 1999; Kemper y Sommer, 2002). Las propiedades físicas y químicas de estos residuos dependen considerablemente de la mineralogía del yacimiento, del proceso de extracción, de las condiciones de disposición y del clima del sitio, así, estas propiedades son particulares de cada sitio. Durante la explotación de un yacimiento de sulfuros polimetálicos, los procesos de trituración y molienda provocan un incremento del área superficial del mineral que es expuesto a la intemperie (Brown y col., 1999). Cuando se exponen a las condiciones húmedas y aireadas de la superficie terrestre, estos minerales son termodinámicamente inestables y se alteran a especies más estables. En general, los sulfuros minerales se alterarán a óxidos hidratados, sulfatos, fosfatos o carbonatos, dependiendo del pH del suelo y de la disponibilidad de aniones y cationes (Davis y col., 1993). Así, en suelos contaminados y residuos de mina, los EPT pueden presentarse como sulfuros minerales primarios, minerales secundarios formados por procesos *in situ* de intemperismo de los minerales primarios, precipitados formados por reacciones de iones de los contaminantes con otros iones presentes en la solución intersticial del suelo o residuos, y como especies adsorbidas (Brown y col., 1999). Consecuentemente, se debe considerar que en suelos impactados por sulfuros metálicos, la movilidad y toxicidad de EPT tenderán a

incrementarse con respecto al tiempo de exposición a las condiciones de intemperie (Clara y Magalhães, 2002; Kelley y col., 2002).

Considerando el prolongado tiempo que los residuos de mina han estado expuestos a condiciones de intemperie en Villa de la Paz, no era inesperada la presencia de minerales secundarios como producto del intemperismo de los sulfuros originales que se identificaron durante un estudio previo de caracterización de fases sólidas de EPT en suelos y sedimentos de este sitio (Razo, 2002). Sin embargo, este estudio estuvo limitado a suelos afectados por el transporte eólico y fluvial de jales y no se consideraron otras fuentes potenciales de As y Pb.

Las principales fases de EPT emitidas por fundiciones corresponden a óxidos y sulfatos, aunque es importante considerar que la dispersión de metales en este tipo de industria no es exclusiva propiamente del proceso de fundición, sino que se presenta también durante el transporte y almacenamiento de la materia prima, que consiste principalmente de concentrados de sulfuros metálicos (Clevenger y col., 1991; Spear y col., 1998).

Así, el objetivo de esta etapa de caracterización de la contaminación por EPT de suelos de Villa de la Paz y Matehuala fue la identificación de las principales fases sólidas que contienen a los contaminantes presentes en suelos afectados por residuos de mina, recientes e históricos, y en los suelos presuntamente impactados por las fundiciones de El Nuevo Carmen y Matehuala. La caracterización de fases sólidas se orientó principalmente a especies de As y Pb, debido a la importancia que representan estos elementos en el riesgo para la salud.

### **III.3. Metodología**

Se seleccionaron muestras de suelo de áreas impactadas por diferentes fuentes de contaminación identificadas en el sitio. Así, se estudiaron muestras de suelo de Villa de la Paz, la colonia Real de Minas y las áreas rurales impactadas por jales transportados a través de los arroyos, las cuales corresponderían a suelos impactados por residuos de mina. Además, se seleccionaron muestras procedentes de El Nuevo Carmen y de las áreas cercanas al sitio donde se localizó la fundición en Matehuala, que corresponden a suelos impactados por fuentes metalúrgicas de fundición. También se incluyó el análisis de muestras de suelo procedentes del ejido Carbonera, que se considera impactada tanto por residuos de mina como por las emisiones de la antigua fundición de Matehuala.

Finalmente, se consideró el análisis de muestras de residuos históricos de mina presentes en Villa de la Paz y de residuos encontrados en el terreno donde se localizó la fundición en Matehuala.

Todas las muestras fueron montadas en probetas de resina epóxica para posteriormente ser desbastadas, pulidas y recubiertas con carbón antes de ser analizadas por MEB. La caracterización mineralógica de las fases portadoras de As y Pb en suelo, se realizó empleando un equipo de microscopía electrónica de barrido Phillips XL30 con un voltaje de aceleración del haz de electrones de 20 kv y una corriente de 50 nA. Las muestras fueron observadas bajo el modo de electrones retrodispersos.

Los análisis cuantitativos de las fases de As y Pb se realizaron con un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva EDAX DX460 acoplado al MEB. En cada partícula identificada se obtuvo un espectro de rayos X de energía dispersiva (EDS) durante un tiempo de 60 s de incidencia del haz de electrones. El conteo de rayos X en cada análisis varió entre 1000 y 2000 conteos/s. Se realizó automáticamente una corrección por número atómico, absorción de masa y fluorescencia (ZAF) en cada análisis.

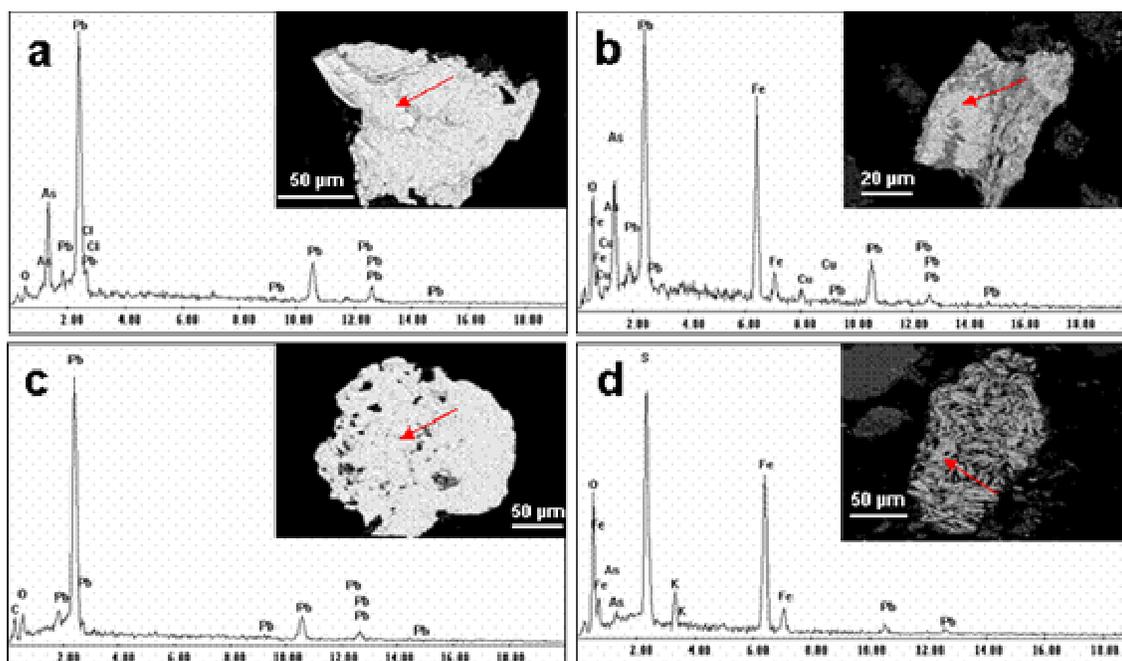
#### **III.4. Discusión de resultados**

Los resultados de la caracterización de fases sólidas de As y Pb se presentan con respecto al origen de las muestras analizadas considerando la presencia de diferentes fuentes de contaminación.

Es importante aclarar que el estudio por MEB de suelos contaminados se enfocó exclusivamente en la caracterización química de las fases portadoras de EPT (esencialmente As y Pb), y aunque no se realizaron conteos de partículas para cuantificar la distribución porcentual de las especies de EPT identificadas, en lo siguiente se consideraran algunas especies de As o Pb como las más representativas o abundantes debido a que fueron observadas con mayor frecuencia.

En la **Figura III.1** se presentan fotomicrografías y espectros EDS de las especies de As y Pb más representativas de las muestras de residuos de mina históricos. Las principales fases identificadas corresponden a cerusita [PbCO<sub>3</sub>], mimetita [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] y arseniatos complejos de Pb-Fe. También se identificó la presencia de bajas concentraciones de As y Pb en sulfatos férricos. Un aspecto interesante de estas muestras fue la escasa presencia de sulfuros metálicos.

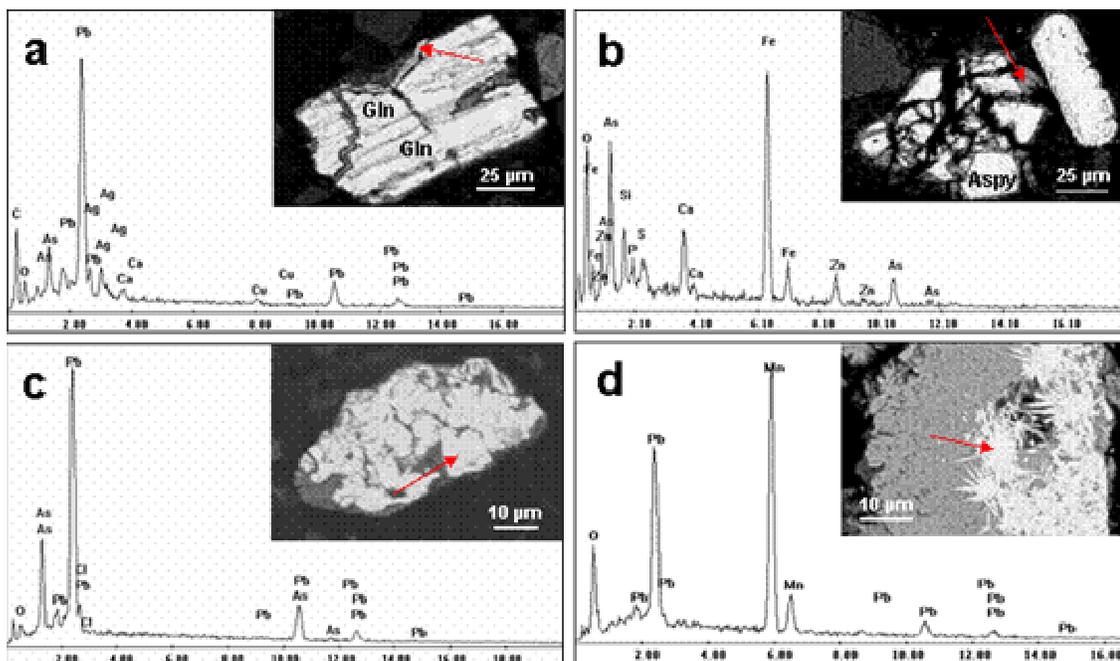
Se desconoce con certeza el origen de estos residuos, pero el avanzado estado de oxidación que presentan, es un indicador del prolongado tiempo que han estado expuestos a la intemperie, por lo que se consideran como los residuos de mina más antiguos presentes en el sitio. Una posibilidad es que estos residuos hayan sido generados durante las etapas de explotación de las zonas de oxidación de los yacimientos. Las zonas de oxidación corresponden a las fracciones más superficiales de un yacimiento, donde principalmente ocurren fases oxidadas de EPT similares a las encontradas en los residuos históricos presentes en Villa de la Paz (Leverett y col., 2003).



**Figura III.1.** Fotomicrográficas y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en muestras de residuos de mina históricos: (a) mimetita; (b) arseniato complejo de Pb-Fe-Cu; (c) cerusita; y (d) sulfato férrico portador de As y Pb. Las flechas señalan el punto de donde se realizó el microanálisis.

En las muestras de suelo procedentes del poblado de Villa de la Paz (**Figura III. 2**) se identificaron una amplia variedad de fases de Pb, donde sobresale la presencia del sulfuro primario galena [PbS], que se presentaba comúnmente alterada a cerusita [PbCO<sub>3</sub>] y en menor proporción a anglesita [PbSO<sub>4</sub>]. La cerusita es el principal producto de la alteración de galena en suelos calcáreos (Link y col., 1994; Hillier y col., 2001), así, los elevados contenidos de calcita en el suelo del área de estudio sería el principal factor que controla

la formación de esta fase secundaria. El óxido de Pb-Mn es otra fase secundaria de Pb que se ha reportado en suelos calcáreos afectados por residuos de mina (Link y col., 1994), que también fue identificada en los suelos de Villa de la Paz, aunque en una notablemente menor abundancia en comparación con la galena y mimetita.



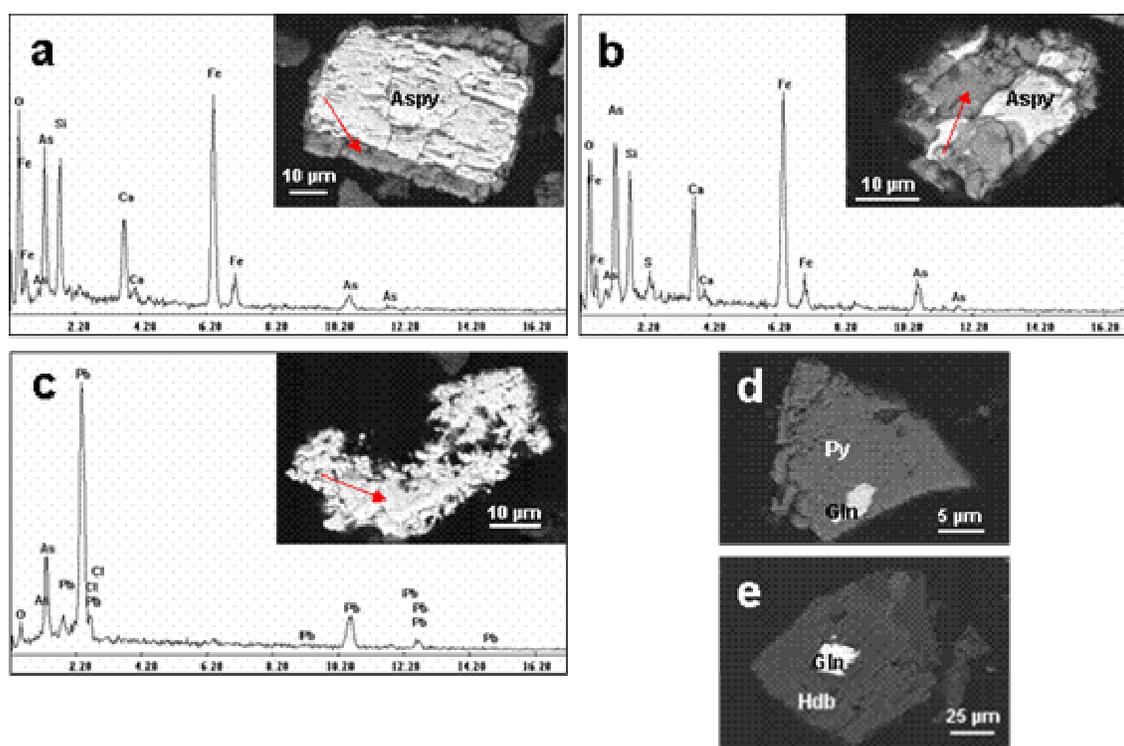
**Figura III.2.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos del poblado de Villa de la Paz: (a) galena alterada a cerusita; (b) arsenopirita (Aspy) alterada a un arseniato complejo de Fe; (c) mimetita; y (d) óxido de Pb-Mn. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

El As se presentó principalmente como arsenopirita [FeAsS] alterada a fases secundarias ricas en As y Fe con bajas concentraciones de Ca, K, Pb, Zn, Cu, S y Si. Los productos de alteración de la arsenopirita no fueron identificados con suficiente precisión debido a que presentan una composición química compleja, sin embargo, es posible sugerir que son arseniatos férricos considerando la concentración de As que presentan (>30%) y la información reportada sobre la oxidación química de la arsenopirita (Roussel y col., 2000; Williams, 2001; Antunes y col., 2002; Filippi, 2004).

Un aspecto interesante de las fases de Pb y As identificadas en los suelos de Villa de la Paz fue la presencia de mimetita en una abundancia similar a la galena. Contrario al caso

de los sulfuros de Pb y As, el origen de la mimetita en estos suelos no puede atribuirse claramente a la dispersión de los jales, debido a que en estudios previos de caracterización mineralógica de muestras de jales no se identificó esta fase (Razo, 2002). La mimetita ha sido identificada como un producto de la alteración de la galena (Antunes y col., 2002), sin embargo, no se encontraron partículas de este mineral asociadas con cristales de galena que pudieran sugerir una relación entre la alteración de este sulfuro y el origen de la mimetita. Su relativa abundancia en los residuos de mina históricos sugiere que la dispersión de material desde estos depósitos es el origen de la mimetita encontrada en suelos de Villa de la Paz.

Los suelos de la colonia Real de Minas (**Figura III.3**) presentaron fases de As similares a las encontradas en Villa de la Paz. Así, partículas de arsenopirita alterada hacia arseniatos complejos de Fe se identificaron como las principales fases portadoras de As, y en menor abundancia se identificó mimetita.



**Figura III.3.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos de la colonia Real de Minas: (a) y (b) arsenopirita (Aspy) alterada a un arseniato complejo de Fe; (c) mimetita; (d) partícula de galena (Gln) ocluida en pirita (Py); y (e) partícula de galena ocluida en hedenbergita (Hdb). Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

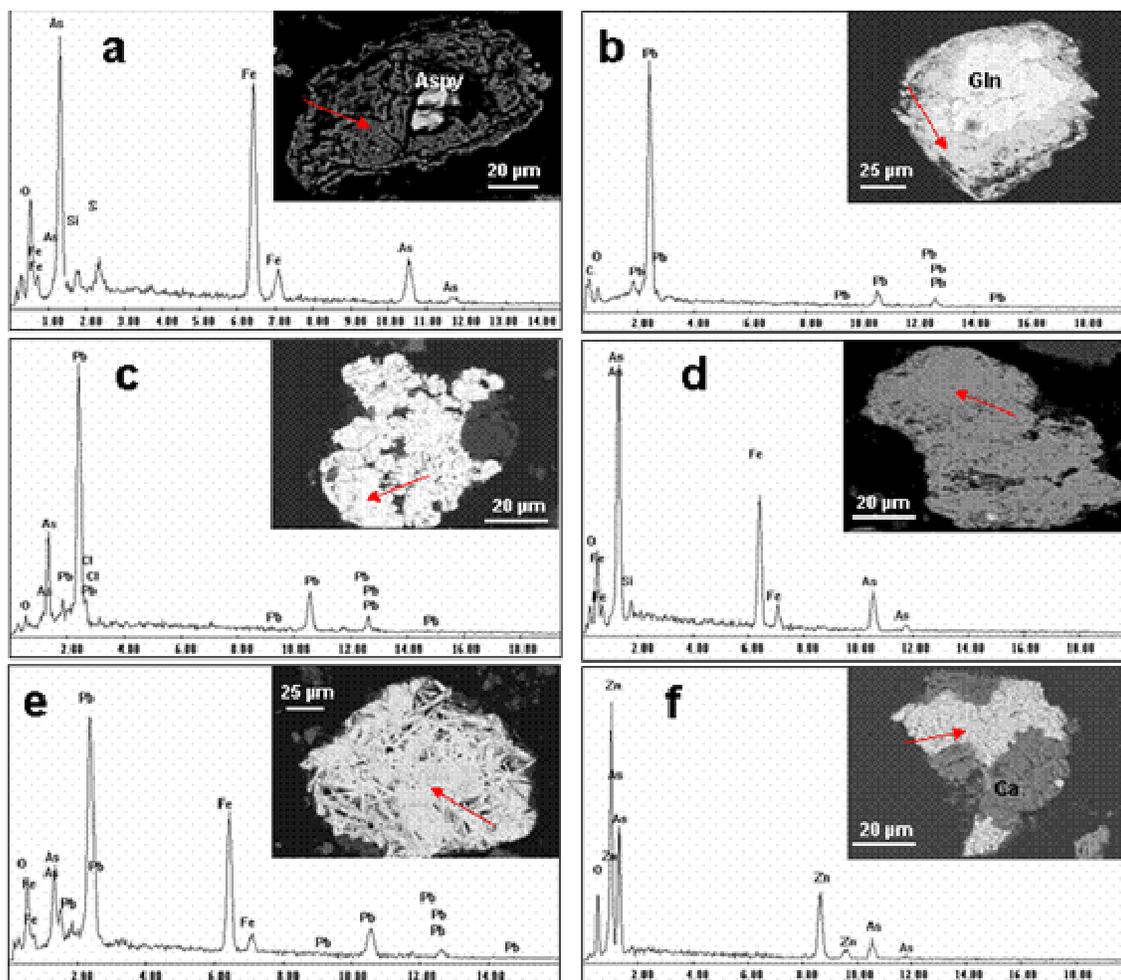
También se identificó galena, pero contrario al caso de Villa de la Paz, este mineral se presentaba comúnmente ocluido en partículas de pirita [FeS<sub>2</sub>] y hedenbergita [CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. La presencia de mimetita como fase portadora de Pb en estas muestras señala que, además de la contribución de los depósitos de jales, existe un posible aporte de los residuos históricos en la contaminación de los suelos del área de la colonia Real de Minas.

En las muestras de suelos impactados por residuos de mina en el área rural al W de Matehuala (**Figura III.4**) se identificó arsenopirita alterada a arseniatos complejos de Fe como una de las principales fases portadoras de As. Una característica interesante de estas fases secundarias producidas por la alteración de la arsenopirita, fue la ausencia de Ca en su composición química, en contraste con aquellas encontradas en suelos de Villa de la Paz y la col. Real de Minas.

Los sulfuros presentes en el suelo de este sitio presentan un avanzado estado de oxidación y se ha observado una disminución en el contenido de calcita y un incremento en yeso [CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O], que se atribuye a las reacciones de neutralización de la acidez generada por la oxidación de los sulfuros, según fue discutido en el Capítulo II. Entonces, la ausencia de Ca en las fases secundarias de alteración de la arsenopirita podría explicarse por una disminución en la concentración de Ca en la solución intersticial del suelo debido a la precipitación del yeso. En el caso del Pb, nuevamente se identificaron partículas de mimetita y de galena alterada a cerusita.

Otras fases ricas en Pb y As identificadas fueron cristales de arseniatos de Zn, Fe y Fe-Pb no asociados a partículas de sulfuros, por lo que su origen se atribuye a procesos de precipitación controlados por sobresaturación que son característicos en sitios bajo condiciones semiáridas (Dold y Fontboté, 2001).

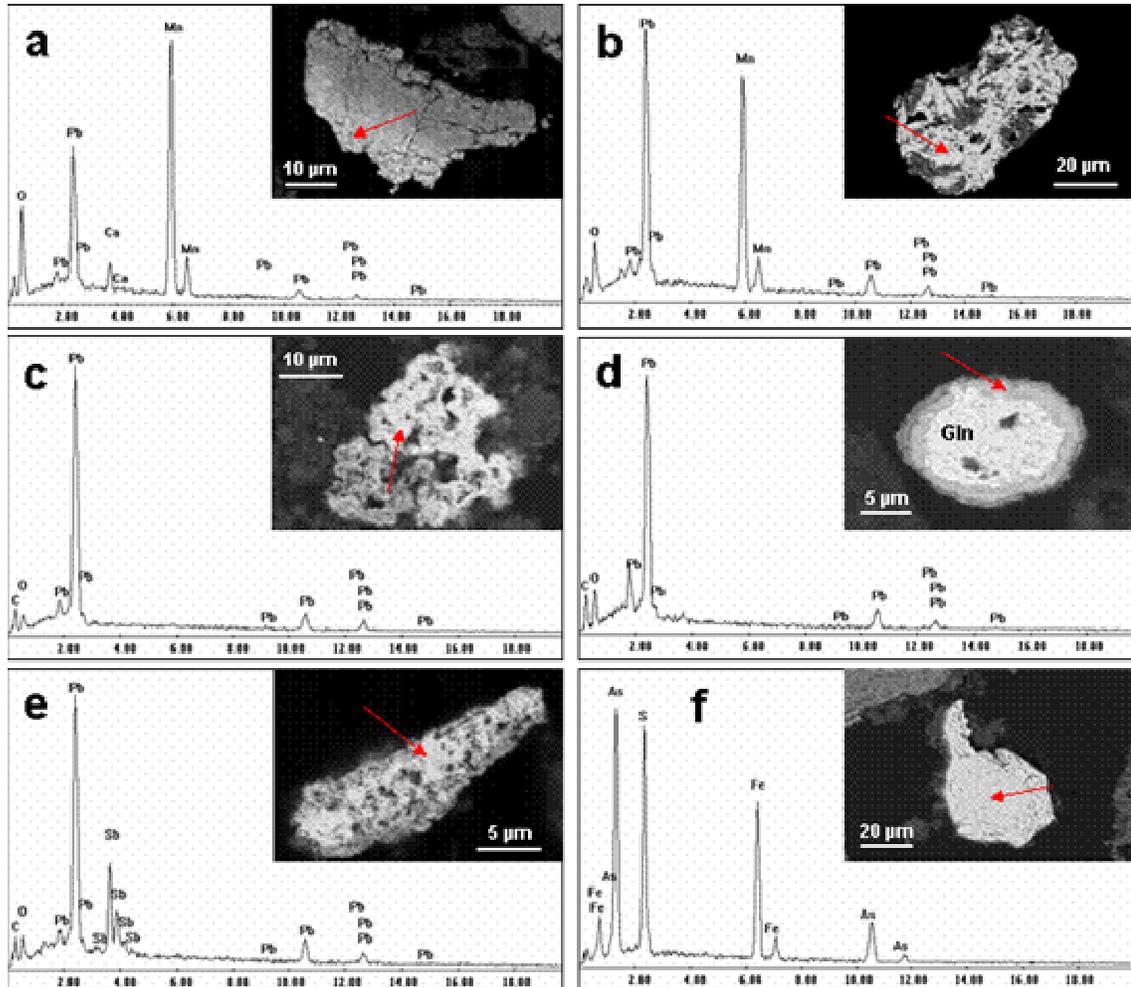
En las muestras de la comunidad El Nuevo Carmen (**Figura III.5**) se observaron interesantes diferencias con respecto a los suelos de Villa de la Paz y de la col. Real de Minas. Las principales fases portadoras de Pb en este caso fueron óxidos de Pb-Mn, así como cerusita y sulfatos de Pb no asociados a galena. La presencia de carbonatos de Pb con texturas diferentes a los productos de alteración de galena sugiere una fuente de Pb diferente a los residuos mineros, seguramente provienen de la fundición secundaria de Pb que se localizó en el sitio. Sin embargo, la presencia de arsenopirita y de galena alterada a cerusita, sugiere que este sitio también podría estar impactado por residuos mineros debido a su cercanía al área de disposición de los jales.



**Figura III.4.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos de áreas rurales al W de Matehuala: (a) arsenopirita (Aspy) alterada a un arseniato complejo de Fe; (b) galena alterada a cerusita; (c) mimetita; (d) arseniato de Fe; (e) arseniato de Pb-Fe; y (f) arseniato de Zn asociado a calcita (Ca). Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

Un hallazgo interesante en esta área fue la presencia de Sb en las fases portadoras de Pb. Se ha reportado una asociación entre el Pb y Sb en suelos contaminados por fundiciones secundarias donde se reciclan baterías de automóviles debido al uso de Sb en la aleación de Pb con la que se fabrican las baterías (Eckel y col., 2002). Sin embargo, el Sb presente en estas fases también podría atribuirse a la presencia de sulfosales de Cu-Sb que se han reportado en la mineralogía de los yacimientos que son explotados en Villa de la Paz (Megaw, 1999), aunque ninguna fase secundaria observada en suelos

claramente impactados por residuos de mina presentó estas elevadas concentraciones de Sb.



**Figura III.5.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos de El Nuevo Carmen: (a) y (b) óxidos de Pb-Mn; (c) cerusita no asociada a galena; (d) galena (Gln) alterada a cerusita; (e) sulfato de Pb con contenidos de Sb; y (f) arsenopirita no alterada. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

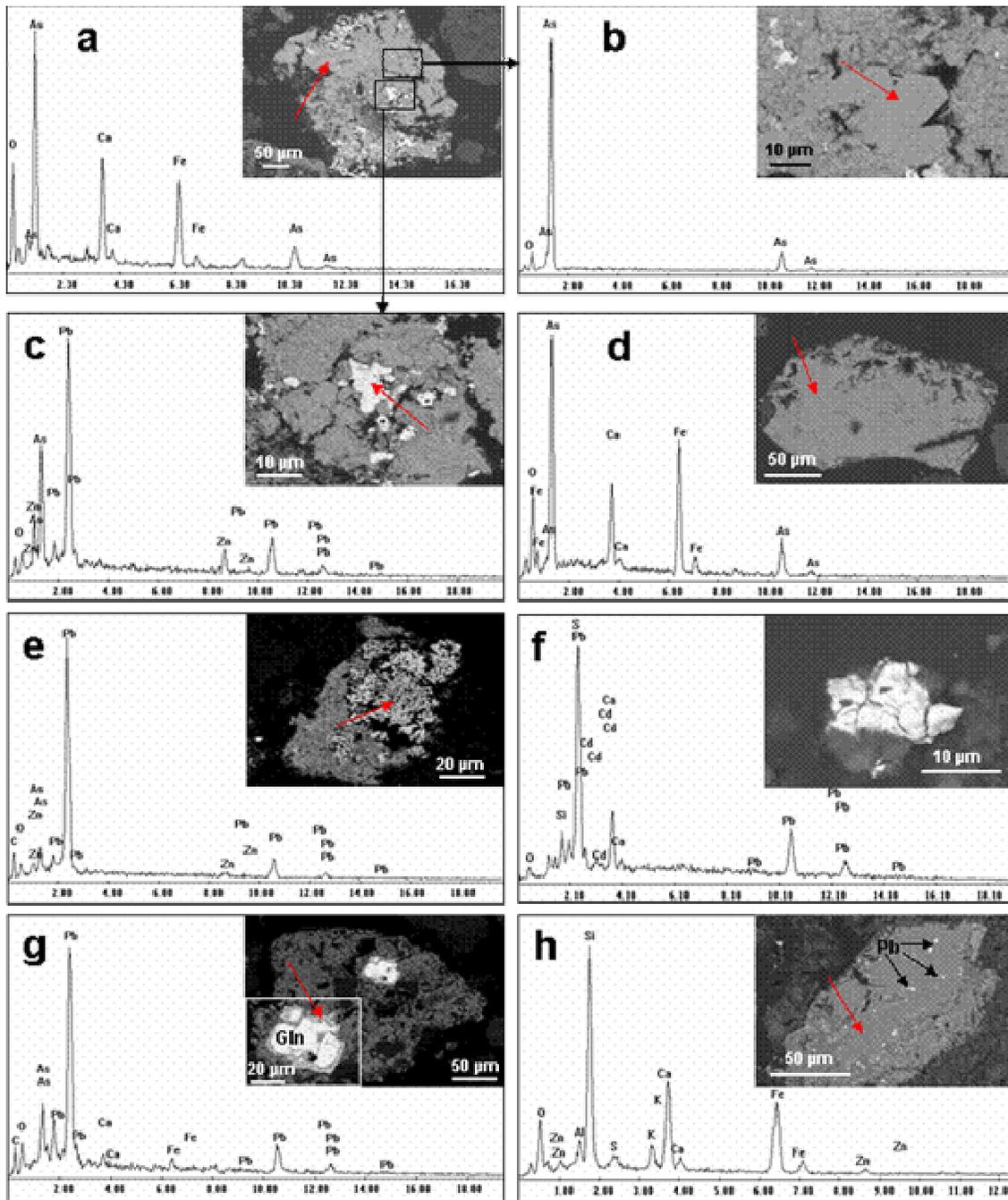
La **Figura III.6** presenta las fases portadoras de As y Pb identificadas en la muestra de residuos intemperizados que fueron descubiertos en el área donde se localizó la fundición de Matehuala. Las principales fases de As que se identificaron fueron trióxido de As asociado con arseniados de Fe-Ca y arseniados de Pb-Zn. Además se identificaron

carbonatos de Pb-Zn con concentraciones detectables de As, sulfatos de Pb-Cd, galena alterada a cerusita y ocluida en arseniatos de Fe-Ca, y partículas de Pb metálico ocluidas en escoria.

La identificación de cristales de trióxido de As fue sin duda el hallazgo más importante durante la caracterización de esta muestra. El origen de esta especie de As puede atribuirse a la fundición de Matehuala debido a que durante la operación convencional de una fundición, las temperaturas del horno son suficientemente altas para que el As presente en el mineral procesado sea sublimado y fluya junto con otros vapores de combustión. Al descender la temperatura en el sistema de ventilación, una parte del As vaporizado comúnmente cristaliza en forma de trióxido de As. Una fracción de este trióxido de As se emite a la atmósfera, mientras que otra parte se deposita en las paredes formando incrustaciones, que son removidas con regularidad para evitar obstrucciones del sistema de ventilación (Davis y col., 1996). De esta manera, una importante fase de As presente en residuos de fundición (Davis y col., 1996; Shih y Lin, 2003) y en las partículas suspendidas en las cercanías de plantas de fundición (Aragón, 2000) corresponde a trióxido de As.

Por lo tanto, el origen de estas partículas podría relacionarse directamente con los residuos de la planta de fundición de Matehuala. Es importante considerar que el trióxido de arsénico [ $\text{As}_2\text{O}_3$ ] presenta una solubilidad relativamente alta ( $\log K_{ps} = -2.8$ ; Ball y Nordstrom, 2001). Por lo tanto, si la fundición dejó de operar y consecuentemente, de producir residuos hace más de 40 años, es muy probable que los residuos depositados en la intemperie hallan sufrido procesos de disolución y que el As liberado en la solución del suelo precipitara posteriormente en una forma química termodinámicamente más estable, como serían los arseniatos de Fe-Ca (Davis y col., 1996).

Además del trióxido de As, los residuos pudieron estar originalmente compuestos de una mezcla compleja de óxidos, sulfatos y sulfuros de Pb (Sobanska y col., 1999). Algunas de estas fases seguramente sufrieron transformaciones hacia especies más estables en las condiciones en que se depositaron, por ejemplo, los óxidos y sulfuros de Pb pudieron alterarse a carbonatos debido a la naturaleza calcárea de los suelos (Link y col., 1994; Li y Thornton, 2001; Birkfield y col., 2005). Por otra parte, la presencia de fases metálicas de Pb ocluidas en escoria es común en este tipo de residuos (Davis y col., 1996) y ya habían sido previamente reportadas para el caso de las escorias de la fundición de Matehuala (Manz y Castro, 1997).



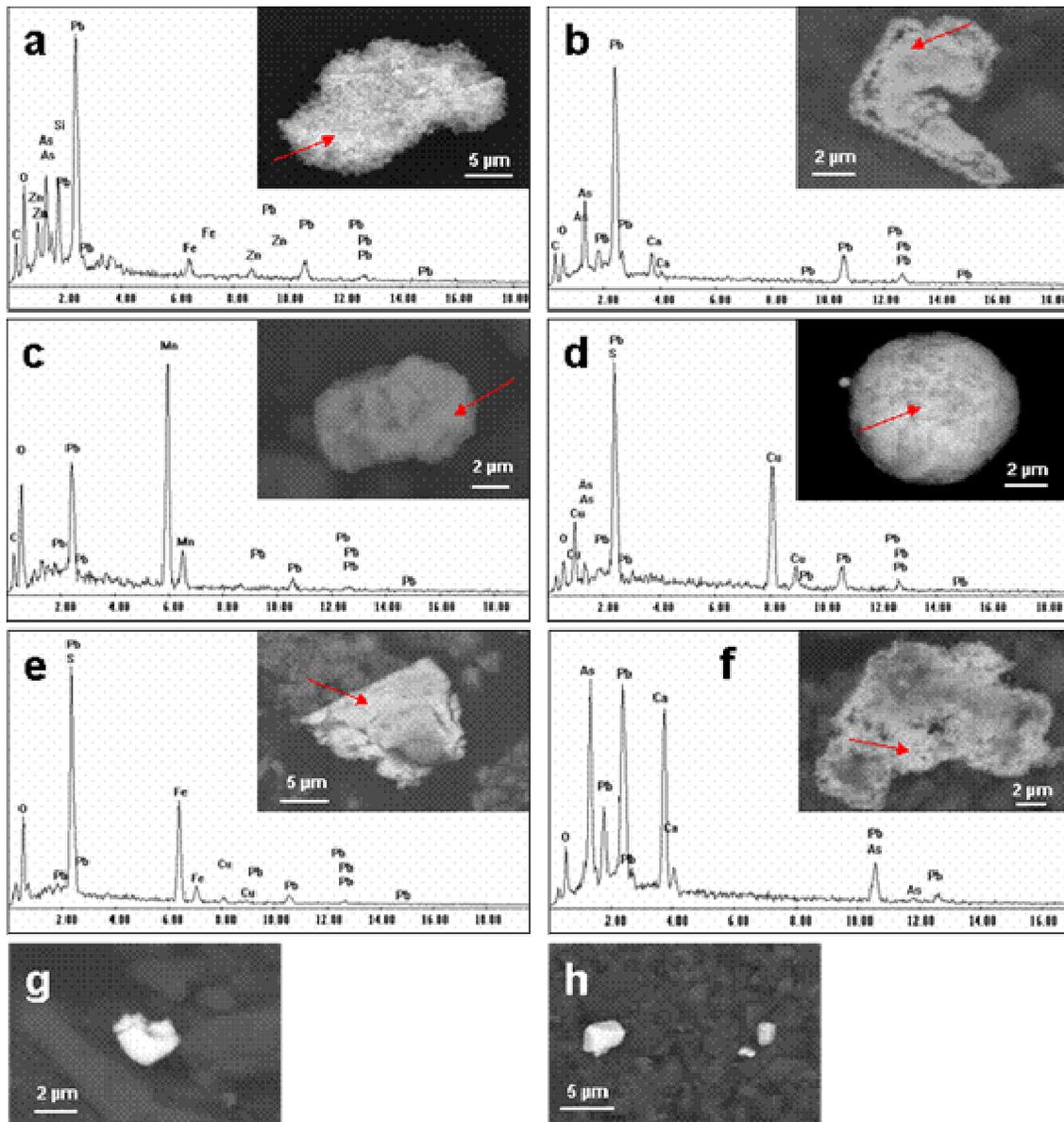
**Figura III.6.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en residuos metalúrgicos de la fundición de Matehuala: (a) partícula compleja de arseniato de Fe-Ca asociada a (b) cristales de trióxido de arsénico y (c) arseniato de Pb-Zn; (d) arseniato de Fe-Ca; carbonato de Pb-Zn portador de As; (e) sulfato de Pb-Cd; (g) galena alterada a cerusita y ocluida en un arseniato de Fe-Ca; y (h) plomo metálico ocluido en partícula de escoria. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

En los suelos presuntamente impactados por las emisiones de la fundición de Matehuala, las principales fases de As y Pb identificadas fueron carbonatos de Pb-Zn y de Pb-Ca, y sulfatos de Pb-Cu con elevadas concentraciones de As, carbonatos de Pb-Mn, sulfatos de Pb-Fe y arseniatos de Pb-Ca (**Figura III.7**).

Estas fases presentaron texturas y composiciones químicas diferentes a las observadas en áreas impactadas por residuos de mina, por lo que su origen se podría atribuir a una fuente diferente, por lo tanto es posible asociarlas a las emisiones de la antigua fundición. Sin embargo, la presencia de partículas de galena en estos suelos indica que esta área se encuentra también impactada por residuos de mina posiblemente transportados por el viento. Otra característica interesante de las partículas ricas en As y Pb que se identificaron en los suelos de Matehuala es su reducido tamaño, que comúnmente es menor de 10  $\mu\text{m}$ .

Como se explicó anteriormente, la principal fase de As emitida por fundiciones es trióxido de As, mientras que el Pb es emitido en forma de óxido y sulfato. Pero, considerando el prolongado tiempo que ha ocurrido desde que se detuvieron las emisiones de esta fundición, es poco probable que las partículas de As y Pb que se depositaron en esta área hayan mantenido sus propiedades originales, por lo que las fases identificadas durante este estudio seguramente son el resultado de las reacciones que han sufrido al estar en contacto con los componentes del suelo.

Cuando se discute sobre fuentes de Pb en suelos urbanos no es posible omitir las emisiones de automóviles. Durante varias décadas, compuestos orgánicos de Pb se adicionaron como agente antidetonante a la gasolina. Las emisiones derivadas de la combustión de esta gasolina contenían elevadas concentraciones de Pb que se presentaba en forma de halogenuros (PbBrCl) los cuales sufrían una transformación química hacia óxido de Pb por fotólisis durante su residencia en la atmósfera (Olson y Skogerboe, 1975). El uso de gasolina con Pb se detuvo en México hace casi 10 años (Flores y Albert, 2004). Además, la contaminación de suelo con niveles de Pb comparables a los encontrados en el área de la fundición de Matehuala, sólo se han reportado para áreas de intenso tránsito vehicular (Mielke y col., 1997) que no es el caso de Matehuala. Por lo tanto, puede considerarse una mínima influencia de emisiones de automóviles en las concentraciones y especies de Pb encontradas en los suelos de Matehuala.

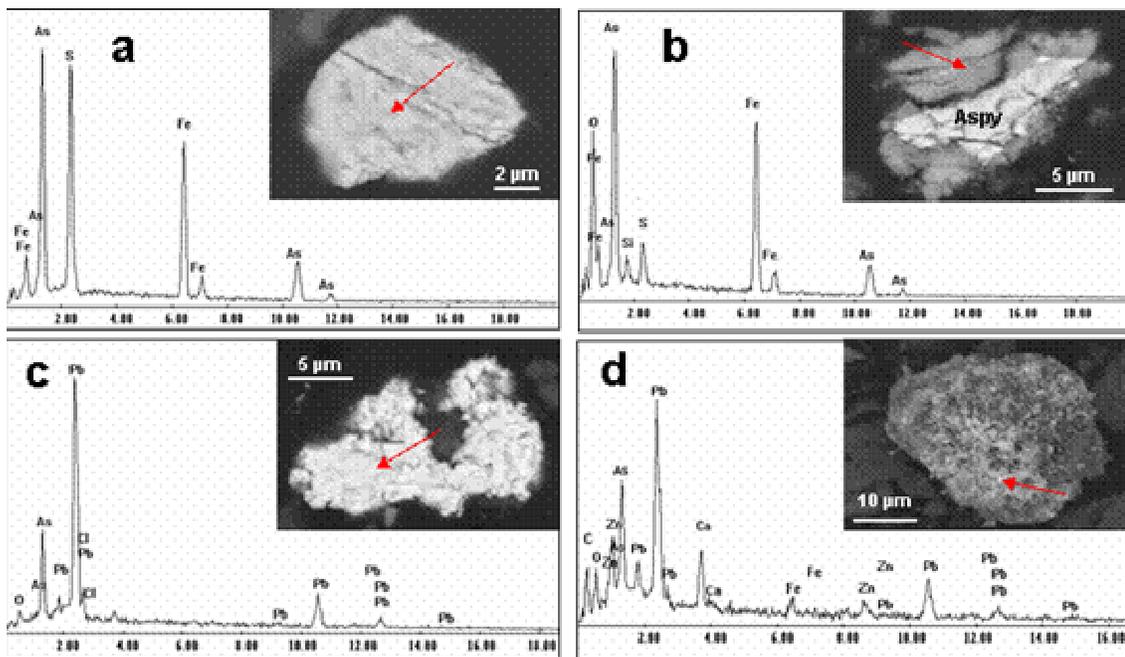


**Figura III.7.** Fotomicrográficas y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos del área de la fundición de Matehuala: (a) carbonato de Pb-Zn con concentraciones detectables de As; (b) carbonato de Pb-Ca portador de As; (c) carbonato de Pb-Mn; (d) sulfato de Pb-Cu portador de As; (e) sulfato de Pb-Fe; (f) arseniato de Pb-Ca; y (g) y (h) partículas de galena no alterada. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

La **Figura III.8** presenta las fases portadoras de As y Pb más representativas encontradas en suelos del ejido Carbonera localizado al E de Matehuala. En este sitio se identificaron

partículas no alteradas de arsenopirita y algunas alteradas a arseniato de Fe, mimetita y carbonatos complejos de Pb-Fe-Zn-Ca portadores de As.

El origen de las partículas de arsenopirita y mimetita en este sitio podría explicarse por el arrastre de material desde las presas de jales y depósitos de residuos históricos de mina localizados en Villa de la Paz a través del arroyo La Paz, el cual desemboca en el área del ejido Carbonera. El tamaño en que se presentan estas partículas fue considerablemente menor en comparación a las partículas de las mismas fases identificadas en otras áreas también afectadas por residuos de mina dispersados por arroyos, y se explicaría por el hecho de que este sitio se encuentra en el centro topográfico del valle y por tanto corresponde al área de más baja energía de la cuenca en donde ocurre la sedimentación de partículas finas.



**Figura III.8.** Fotomicrografías y espectros EDS obtenidos por MEB bajo el modo de electrones retrodispersos de las principales fases portadoras de Pb y As identificadas en suelos del ejido Carbonera: (a) arsenopirita no alterada; (b) arsenopirita alterada hacia arseniato de Fe; (c) mimetita; y (d) carbonato complejo de Pb-Fe-Zn-Ca portador de As. Las flechas señalan el punto donde se realizó el microanálisis.

La presencia de carbonatos de metales pesados de textura y composición química similares a los observados en suelos de Matehuala indica que este sitio también estaría

afectado por compuestos de Pb y As derivados de las emisiones de la fundición. Durante su trayecto desde Villa de la Paz hasta el ejido Carbonera, el arroyo La Paz atraviesa la ciudad de Matehuala en las cercanías del sitio donde se localizó la fundición. Por lo tanto, durante la temporada de lluvia es posible que el mismo arroyo transporte partículas de As y Pb desde los suelos contaminados de Matehuala, además de partículas de residuos de mina desde Villa de la Paz.

Los resultados de la caracterización de fases portadoras de As y Pb aportan importante información que fortalece aún más la evidencia de que la contaminación de suelo de Villa de la Paz y Matehuala es atribuible a varias fuentes que se han presentado durante las diferentes etapas de las actividades minero-metalúrgicas efectuadas en el sitio. De igual manera, corroboran las rutas de dispersión de As y Pb propuestas para las diferentes fuentes. Pero, la principal aportación de esta investigación es la identificación de los productos de la interacción entre las fases originalmente emitidas y los componentes de los suelos en que se incorporaron. Algunas de las fases secundarias no pudieron ser identificadas claramente. La principal dificultad de identificar fases secundarias es la naturaleza compleja de estos compuestos, los cuales incluso algunas veces constituyen mezclas de fases complejas (Juillot y col., 1999). Sin embargo, con base a las características de su composición química, es posible señalar algunos factores que seguramente influyen en su formación y que podrían atribuirse a las características de los suelos y a las condiciones climáticas del sitio.

Las características de las fases secundarias de As y Pb indican que su origen puede asociarse con al menos dos diferentes tipos de reacciones. Así, la formación de fases secundarias en los bordes de la arsenopirita podría ser consecuencia de que durante su oxidación pudiera haber ocurrido una difusión de As y Fe hacía la superficie del cristal donde ocurre la precipitación del arseniato de Fe (Costa y col., 2002). La presencia de Ca, K y Si en la composición química de estas fases podría atribuirse a que las reacciones de formación de los arseniatos de Fe ocurren en presencia de soluciones enriquecidas con estos elementos a causa de la disolución por intemperismo de calcita y aluminosilicatos presentes en los suelos (Blowes y Ptacek, 1994). Es interesante observar que los arseniatos de Fe identificados en las áreas rurales al W de Matehuala no presentaron contenidos de Ca, lo cual indica una limitada disponibilidad de Ca en la solución del suelo. En este caso, el Ca estaría siendo retirado de la solución intersticial durante la precipitación de yeso, de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior.

Algo similar pudo haber ocurrido durante la alteración de la galena, pero en este caso la reacción de precipitación estaría controlada por la presencia de elevadas concentraciones de iones carbonato en la solución del suelo, provocando la precipitación de la cerusita (Link y col., 1994; Hillier y col., 2001).

Otro tipo de reacción se relaciona a la presencia de fases secundarias de As y Pb no asociadas a partículas de sulfuros primarios. En este caso, la precipitación de estas fases involucra la liberación de iones de As y Pb hacia la solución del suelo, donde precipitarían al presentarse condiciones de elevadas concentraciones de otros iones.

En ambos mecanismos de formación de fases secundarias, la precipitación estaría controlada por el efecto de sobresaturación de la solución del suelo que es característica de los climas áridos (Dold y col., 2001). En climas áridos y semiáridos, los cortos periodos de lluvia son detonantes de un aumento en la actividad biológica debido al incremento en la concentración de nutrientes en la solución intersticial del suelo (Huxman y col., 2004). Cuando las lluvias cesan, ocurre una rápida pérdida de humedad en los suelos por evaporación, creándose un ambiente sobresaturado de iones en la solución intersticial (Dold y Fontboté, 2001). Así, los ciclos de lluvia y evaporación característicos del sitio podrían jugar un papel importante en la formación de las fases secundarias identificadas.

Por otra parte, la presencia de Pb, Cu y Zn en las fases secundarias asociadas a arsenopirita (arseniatos de Fe) y de As en las fases secundarias a galena (cerusita), implica que existe una migración química de estos elementos a través de la solución intersticial del suelo. Un estudio preliminar determinó que las concentraciones de As, Zn y Cu en la solución intersticial de suelos contaminados durante la temporada de lluvia podrían ser hasta de 550  $\mu\text{g/L}$  de As y de 200  $\mu\text{g/L}$  de Cu y Zn, de acuerdo a los resultados obtenidos de pruebas de extracción con agua de lluvia simulada (Razo, 2002). La concentración de Pb en todos los suelos analizados con el mismo extractante fue menor al límite de detección de la técnica de análisis, pero cuando se utilizó una solución diluida de ácido acético como extractante, las concentraciones de Pb en el extracto final se incrementaron en el rango 200 - 4000  $\mu\text{g/L}$ , mientras que se alcanzaron concentraciones hasta de 1300  $\mu\text{g/L}$  de As, 1600  $\mu\text{g/L}$  de Cu y 17000  $\mu\text{g/L}$  de Zn (Razo, 2002). Las condiciones bajo las que se extrajeron estas cantidades de EPT difícilmente se presentarían en los suelos del sitio, sin embargo indican que la presencia de sustancias orgánicas complejantes en la solución del suelo incrementaría la movilidad de estos elementos.

Es claro que se requiere de una caracterización más completa de los suelos para comprender aún mejor los factores que determinan la formación de las fases de As y Pb que se identificaron.

#### **III.4. Conclusiones**

La dispersión de As y Pb desde las diferentes fuentes de contaminación que se han presentado en Villa de la Paz y Matehuala, han ocasionado la contaminación de los suelos por una variedad de fases sólidas de estos elementos. Estas fases fueron identificadas y asociadas a las diferentes fuentes considerando sus características de composición química y propiedades texturales.

Además, como consecuencia del intemperismo y de la interacción con los componentes de los suelos, las fases originalmente emitidas o dispersadas han sufrido transformaciones que seguramente involucran una movilización química de As y Pb.

La formación de especies de As y Pb de características más solubles que sus antecesoras advierte un incremento en la disponibilidad de estos elementos para interactuar con los organismos vivos.

#### **III.5. Referencias bibliográficas**

- Ahn, J., Park, Y., Kim, J. y Kim, K. 2005. Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*. 27: 147-157.
- Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R. y Silva, M.M.V.G. 2002. The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal. *Chemical Geology*. 190: 417-431.
- Aragón, P.A., Torres, V.G., Monroy F.M., Luszczewski, K.A. y Leyva R. R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment*. 34: 4103-4112.
- Ball, J.W y Nordstrom, D.K. 2001. User's manual for wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, USGS (United States Geological Survey). Open-File Report 91-183. Menlo Park, California
- Birkefeld, A., Schulin, R. y Nowack, B. 2005. A new in situ method to analyze mineral particle reaction in soil. *Environmental Science & Technology*. 39: 3302-3307.
- Brown, G.E., Foster, A.L. & Ostergren, J.D. 1999. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96: 3388-3395.
- Clara, M. & Magalhães, F. 2002. Arsenic. An environmental problem limited by Solubility. *Pure and Applied Chemistry*. 74: 1843-1850.

- Clevenger, T.E., Salwan, C., y Kolrtyohann. 1991. Lead Speciation of Particles on Air Filters Collected in the Vicinity of a Lead Smelter. *Environmental Science & Technology*. 25: 1128-1133.
- Costa, M.C., Botelho do rego, A.M. y Abrantes, L.M. 2002. Characterization of a natural and an electro-oxidized arsenopyrite: a study on electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*. 65, 83-108.
- Davis, A., Ruby., M.V., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, G. & Bergstrom, P.D. 1996. Mineralogic Constraints on the Bioavailability of Arsenic in Smelter-Impacted Soils. *Environmental Science & Technology*. 30: 392-399.
- Davis, A., Drexler, J.W., Ruby, M.V. & Nicholson, A. 1993. Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana. *Environmental Science & Technology*. 27: 1415-1425.
- Dold, B. y Fontobé, L. 2001, Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*. 74: 3-55.
- Eckel, W.P., Rabinowitz, M.B. y Foster, G.D. 2002. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil. *Environmental Pollution*. 117: 273-279.
- Filippi, M. 2004. Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Přebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts., CZ): mineralogical evolution. *Science of the Total Environment*. 322: 271-282.
- Hillel, D. 1998. *Environmental Soil Physics*. Academic Press. 757 pp.
- Hillier, S., Suzuki, K, y Ctter-Howells, J. 2001. Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and inferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland. *Applied Geochemistry*. 16: 597-608.
- Juillot, F., Ildefonse, Ph., Morin, G., Calas, G., de Kersabiec, A.M. y Benedetti, M. 1999. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*. 14, 1031-1048.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Florida, 331 pp.
- Kelley, M.E., S.E. Brauning, R.A. Schoof, and M.V. Ruby. 2002. *Assessing oral bioavailability of metals in soil*. Columbus: Battelle Press
- Kemper, T. y Sommer, S. 2002. Estimated of heavy metals contamination in soil after mining after accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science & Technology*. 36: 2742-2747.
- Klukanová, A. y Rapant, S. 1999. Impact of mining activities upon environment of the Slovak Republic: two cases studies. *Journal of Geochemical Exploration*. 66: 299-306.
- Flores, J. y Albert, L.A. 2004. Environmental Lead in Mexico, 1990-2002. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology*. 181: 37-109.
- Huxman, T.E., Snyder, K.A., Tissue, D., Leffler, A.J., Ogle, K., Pockman, W.T., Sandquist, D.R., Potts, D.L. y Schwinning, S. 2004. Precipitation pulses and carbon fluxes in semiarid and arid ecosystems. *Oecologia*. 141: 254-268
- Li, X. y Thornton, I. 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16: 1693-1706.
- Link, T., Ruby, M., Davis, A. y Nicholson, A. 1994. Soil lead mineralogy by microprobe: An interlaboratory comparison. *Environmental Science & Technology*. 28: 985-988.
- Leverett, P., McKinnon, A.R. y Williams, P.A. 2003. Mineralogy of the oxidized zone at the New Cobar orebody. En: Roach I.C. ed. *Advances in Regolith*, pp. 267-270. CRC LEME.

- Manz, M. y Castro, J. 1997. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution*, 98, 7-13.
- Megaw, P. 1999. The High-Temperature Ag-Pb-Zn-(Cu) Carbonate-Replacement Deposits of Central Mexico. En J.L. Jambor (ed.), *VMS and Carbonate-Hosted Polymetallic Deposits of Central Mexico*, British Columbia and Yukon Chamber of Mines, Vancouver, B.C., Canada. pp. 84.
- O'Day, P.A. 1999. Molecular Environmental Geochemistry. *Reviews in Geophysics*. 37: 249-274.
- Olson, K.W. y Skogerboe, R.K. 1975. Identification of Soil Lead Compounds from Automotive Sources. *Environmental Science & Technology*. 9: 227-230.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B. y Williams, L. 2001. Environmental Geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16: 1291-1308.
- Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Bremard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C. y Wignacourt, J.P. 1999. Microchemical investigation of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science & Technology*. 33: 1334-1339.
- Spear, T.M., Svee, W., Vincent, J.H. y Stanisich, N. 1998. Chemical Speciation of Lead Dust Associated with Primary Lead Smelting. *Environmental Health and Perspectives*. 106: 565-571
- Razo, S.I. 2002. Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). *Tesis de Maestría*. CIEP-Facultad de Ingeniería, UASLP. San Luis Potosí. 185 pág.
- Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. En: *The environmental geochemistry of sulfide mine-waste* (D.W. Blowes & J.L. Jambor, Eds). Mineralogical Association of Canada. p 271-291.
- Rodríguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W. y Pace, L.W. 1999. An In Vitro Gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and solid Media. *Environmental Science and Technology*. 33: 642-649.
- Roussel, C., Néel, C. y Bril, H. 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*. 263, 209-219.
- Williams, M. 2001. Arsenic in Mine Water: An International Study. *Environmental Geology*. 40: 267-278.

# CAPITULO IV

## **Bioaccesibilidad de arsénico y metales pesados en suelos contaminados del Distrito Minero Santa María de la Paz (San Luis Potosí, México)**

### **IV.1. Resumen**

En esta etapa se evaluó la bioaccesibilidad de EPT en muestras de suelo superficial como una estimación de su biodisponibilidad, a través de la determinación de la fracción de estos elementos que es soluble en las condiciones simuladas del tracto gastrointestinal y que estaría disponible para ser absorbida. Los resultados obtenidos por el método PBET (siglas en inglés de “prueba de extracción basado fisiológicamente”), indican importantes diferencias en la bioaccesibilidad de As entre suelos contaminados por residuos de mina (10 %) y aquellos impactados por las fundiciones (45 %) que operaron en el área. En contraste, no se observaron diferencias entre las bioaccesibilidades de Pb, Cd, Cu y Zn en estos suelos. La bioaccesibilidad de Pb en suelos afectados por residuos de mina fue más elevada de lo esperado (50%).

Los resultados son discutidos con base a las especies de As y Pb identificadas en la caracterización mineralógica de suelos. Además, se evaluó la bioaccesibilidad en muestras de suelo no contaminado enriquecidas con minerales y compuestos químicos similares a las fases portadoras de As y Pb presentes en los suelos. Así, la limitada bioaccesibilidad de As en los suelos impactados por residuos de mina podría explicarse por la presencia de arsenopirita y arseniatos férricos como las principales fases portadoras de As, mientras que la presencia en estos suelos de mimetita, así como de anglesita y cerusita como productos de alteración de la galena, explicaría la relativamente elevada bioaccesibilidad que presentó el Pb.

### **IV.2. Introducción**

Como consecuencia de la inadecuada disposición de residuos de mina históricos y recientes, y de la falta de control de las emisiones de fundiciones de Pb, extensas áreas

de suelo urbano y rural de Villa de la Paz y Matehuala se encuentran contaminadas por As, Pb, Cd, Cu y Zn. Estudios previos realizados en este sitio han aportado la evidencia necesaria para considerar que este sitio presenta graves riesgos para la salud de la población expuesta a estos suelos contaminados por As y Pb (Mejía y col., 1999; Yáñez y col., 2003). Para eliminar o reducir estos riesgos, se ha considerado diseñar un programa de intervención donde se considere la remediación de suelos contaminados. Sin embargo, la información previamente obtenida no es suficiente para proponer un adecuado plan de restauración para el sitio.

Una etapa importante en el desarrollo de un programa de restauración para un sitio impactado, consiste en precisar los niveles de limpieza para suelos contaminados, es decir, las concentraciones de contaminantes que definirán las áreas que requieren ser remediadas. Estos niveles son comúnmente establecidos mediante un análisis de riesgo para la salud de la población humana (Davis y col., 2001; Kelley y col., 2002). Así, en este análisis, se califica y cuantifica la probabilidad de que se presenten efectos adversos en la salud de la población expuesta a los contaminantes (ATSDR, 1999). Sin embargo, frecuentemente se considera que todo el contaminante presente en el suelo representa un riesgo para los seres vivos si es ingerido, es decir, se asume que es completamente absorbido en el organismo, o bien, que sólo se absorbe una fracción de magnitud preestablecida (USEPA, 2001; NRC, 2003).

La absorción de un contaminante en el organismo esta controlada por una serie de etapas que incluye: la ingestión del suelo contaminado, la movilización (disolución) del contaminante desde el suelo durante su tránsito en el sistema gastrointestinal, el transporte a través de las membranas celulares del epitelio intestinal, y el efecto del primer paso, esto es, la cantidad de contaminante que al llegar al hígado por vía porta es excretado por vía biliar, sin que entre al torrente sanguíneo (Oomen y col., 2004). Aquí es importante resaltar que la etapa de disolución en los fluidos gastrointestinales es crítica, pues, para que un contaminante se absorba, éste deberá presentarse disuelto o disponible para formar complejos que permitan su transporte a través del epitelio intestinal (Oomen, y col., 2003b). Por lo tanto, considerando el caso de los metales y metaloides, la presencia en un suelo de variadas especies que presenten solubilidades diferentes bajo las condiciones del sistema digestivo, modificará la capacidad del contaminante para ser absorbido en el organismo si éste es ingerido, es decir, afectará su biodisponibilidad (NRC, 2003).

Aunque la solubilidad del compuesto portador es quizás el factor más importante que determina la biodisponibilidad de un elemento, existen otros factores que influyen en la disolución de los metales durante su permanencia en el sistema digestivo. Así, la biodisponibilidad de los metales y metaloides en suelo depende de cuando menos cuatro factores: (1) la solubilidad de la fase o compuesto portador del metal tóxico; (2) la accesibilidad de los metales, es decir, el grado de exposición de la superficie reactiva; (3) el tamaño de partícula; y (4) la interacción entre los metales y los nutrientes de la dieta o los ácidos biliares (Ruby y col., 1999; Kelley y col., 2002; NRC, 2003; Oomen y col., 2003b).

El principal problema de considerar que un contaminante es completamente biodisponible, es que el riesgo para los humanos puede ser sobrestimado lo cual puede ocasionar la aplicación de medidas de remediación costosas e innecesarias, o por el contrario, cuando se asume un valor de biodisponibilidad preestablecido o arbitrario, el riesgo podría subestimarse, a lo que se asocian decisiones erróneas de no intervención de sitios que si requieren remediación. Por lo tanto, para reducir la incertidumbre en la estimación de la exposición y mejorar la precisión de la evaluación de riesgo es recomendable determinar la biodisponibilidad de los contaminantes específicamente en cada sitio en evaluación (NRC, 2003).

La biodisponibilidad de arsénico y metales pesados presentes en suelo se ha determinado mediante métodos *in vivo* que emplean modelos animales (Freeman y col., 1992; Freeman y col., 1995; Casteel y col., 1999). Sin embargo, estos métodos son costosos y requieren de hasta varios meses para realizarse (Kelley y col., 2002). Así, la determinación de biodisponibilidad aplicando estos métodos en un número representativo de muestras de suelo de uno o varios sitios contaminados se vuelve poco factible (Oomen y col., 2002). Para contrarrestar este inconveniente, se han desarrollado métodos *in vitro* que simulan las condiciones del tracto gastrointestinal humano (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999; Oomen y col., 2003).

Para que un contaminante presente en el suelo sea biodisponible, primero deberá ser liberado de la matriz para que después pueda ser absorbido en el organismo, lo cual involucra que durante su tránsito a través del tracto gastrointestinal deberá disolverse o desorberse. La capacidad de un contaminante para movilizarse en la solución gástrica, se conoce como bioaccesibilidad (Kelley y col., 2002). Entonces, los métodos *in vitro* han sido diseñados para determinar la fracción bioaccesible de un contaminante o la fracción

que es soluble en las condiciones del tracto gastrointestinal y que estaría disponible para ser absorbida (Rubí y col., 1999).

El objetivo de esta etapa del proyecto de tesis fue evaluar la bioaccesibilidad de As, Pb, Cd, Cu y Zn como una estrategia para reducir la incertidumbre concerniente a la biodisponibilidad de estos elementos en el análisis de riesgo para la salud.

El sistema digestivo humano es demasiado complejo y dinámico para ser simulado bajo condiciones de laboratorio, por lo que es poco probable que un método *in vitro* simule completamente a los métodos *in vivo* sobre todo si no consideran el proceso de absorción a través de una membrana biológica (Rodríguez y col., 1999). De esta manera, la bioaccesibilidad debe ser considerada como una estimación conservadora de la biodisponibilidad, debido a que no todo el contaminante que se disuelve en el ambiente agresivo del estómago se absorbe en la fase intestinal (Davis y col., 1996).

En la última década se han desarrollado varias metodologías para determinar la bioaccesibilidad de metales en suelos contaminados (Ruby y col., 1993; Hamel y col., 1999; Rodríguez y col., 1999; Kelley y col., 2002; Oomen y col., 2002; Gron y Andersen, 2003; Oomen y col., 2003a). La mayoría de estos métodos se basan en extracciones secuenciales que consideran factores característicos de las etapas gástrica e intestinal del sistema digestivo, como son la composición química y pH de los fluidos gástrico e intestinal, temperatura, tiempo de residencia y relación solución/suelo (Ruby y col., 1996), algunos consideran sólo la etapa gástrica (Kelley y col., 2002) mientras que sólo uno de ellos considera además una etapa de extracción con una solución artificial de saliva (Oomen y col., 2003a). Aunque estas metodologías presentan variaciones en la composición química de los extractantes que manejan, se ha reportado que las diferencias de pH en la solución de extracción que emplean, son el principal factor que determina los contrastes en los resultados de bioaccesibilidad cuando se aplica un método u otro (Oomen y col., 2002).

Ningún método ha demostrado ser adecuado para evaluar la bioaccesibilidad de todos los metales y metaloides. Pero, se ha sugerido utilizar algunos métodos dependiendo del elemento tóxico de interés (Gron y Andersen, 2003). Así, se recomienda utilizar métodos de bioaccesibilidad simples basados en el ambiente fisicoquímico gástrico (pH ácido controlado con HCl) para Pb y Cd debido a los resultados aceptables que se han obtenido cuando se compararon contra métodos *in vivo* (Ruby y col., 1996; Schroder y col., 2003; Schroder y col., 2004), y se sugiere que estos métodos podrían ser útiles para evaluar la

bioaccesibilidad de Cu y Zn (Gron y Andersen, 2003), mientras que para el As, se recomienda emplear métodos que simulen las condiciones de la etapa gástrica e intestinal (pH neutro controlado con  $\text{NaHCO}_3$ ) ya que ambas etapas presentan una correlación similar contra modelos *in vivo* (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999).

El método seleccionado para evaluar la bioaccesibilidad de As, Pb, Cd, Cu y Zn en los suelos contaminados de Villa de la Paz y Matehuala, es el denominado “prueba de extracción basado fisiológicamente” (PBET, por sus siglas en inglés), desarrollado por Ruby y col. (1993). Este método fue diseñado para simular las condiciones del tracto gastrointestinal de un infante, incluyendo las condiciones químicas, pH, relación suelo/solución, mezclado, y tiempo de residencia. El método contempla dos etapas de extracción simulando el paso del suelo ingerido del ambiente ácido del estomago a las condiciones neutras del intestino delgado. La validación del método fue realizada por Ruby y col. (1996) y consistió en comparar los resultados de bioaccesibilidad contra resultados de pruebas *in vivo* para arsénico y plomo en suelos contaminados. Los resultados de plomo en la fase gástrica, pero no los de la fase intestinal, indicaron una alta correlación con los resultados de la prueba *in vivo* ( $r^2=0.93$ ). Sin embargo, para el caso del arsénico los resultados de bioaccesibilidad indicaron una sobrestimación de la biodisponibilidad al compararse contra los resultados *in vivo* (2-11% de diferencia).

Además, los resultados obtenidos por el método PBET fueron comparados contra la metodología que se propone en el proyecto de norma mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico y metales pesados (DOF, 2005). Este método fue desarrollado en los Estados Unidos por el Consorcio de Investigación de Solubilidad/Biodisponibilidad (SBRC, por sus siglas en inglés) y ha demostrado ser adecuado para estimar la biodisponibilidad de Pb en suelos contaminados (Kelley y col., 2002). A diferencia del método PBET, la metodología SBRC sólo considera la extracción de metales que simula las condiciones gástricas empleando una solución de glicina a pH 1.5 ajustado con HCl.

Los resultados de ambos métodos fueron comparados para evaluar el desempeño de cada uno, pero sólo los resultados del método PBET fueron utilizados en las etapas subsecuentes de este trabajo.

Es oportuno aclarar que aún cuando en este trabajo el término biodisponibilidad es utilizado para definir la fracción de la concentración total de EPT que es absorbida en el

organismo cuando se ingiere suelo contaminado, éste también podría ser aplicable a otras vías de exposición como la inhalatoria y la dérmica, y otros seres vivos diferentes a los humanos, pero en estos casos, los factores y condiciones que determinan la fracción absorbida varían considerablemente con respecto a aquellos considerados en los métodos *in vitro* que aquí se emplearon.

### **IV.3. Metodología**

#### IV.3.1. Muestreo

Se recolectaron 70 muestras de suelo superficial en áreas urbanas y rurales del sitio de estudio. Para fines de análisis e interpretación de los resultados, las muestras fueron clasificadas dependiendo de su procedencia bajo el supuesto de que las áreas muestreadas se encuentran impactadas por diferentes fuentes de contaminación y presentan influencia de diferentes rutas de dispersión de los contaminantes. Así, las áreas que se consideraron fueron Villa de la Paz (24 muestras); la col. Real de Minas (6 muestras); la comunidad El Nuevo Carmen (3 muestras); el área rural impactada por jales al W de Matehuala (8 muestras), las áreas de Matehuala impactadas por jales (8 muestras) y cercanas al sitio donde se localizó la fundición de Pb (16 muestras); y finalmente, suelos del ejido Carbonera al E de Matehuala (5 muestras). Además, se recolectaron muestras de los residuos históricos de mina (3 muestras) y jales (3 muestras) localizados en Villa de la Paz, y de residuos abandonados en el terreno donde se ubicó la fundición en Matehuala (1 muestra). La **Figura IV.1** presenta la localización geográfica de las muestras empleadas para determinar la bioaccesibilidad de EPT.

Las muestras provenientes de áreas pobladas se colectaron en sitios potenciales de exposición para los habitantes, así, se recolectaron de áreas de recreación, patios de viviendas y escuelas, caminos no pavimentados y terrenos baldíos. Con respecto a las muestras de residuos, cabe aclarar que los objetivos de este trabajo no cubren la caracterización de estos materiales. Las muestras de estos residuos se analizaron con la finalidad de presentar una referencia para los resultados obtenidos en las muestras de suelo y no pretenden reflejar la situación real de los depósitos de residuos ya que éstos en realidad no fueron muestreados apropiadamente.

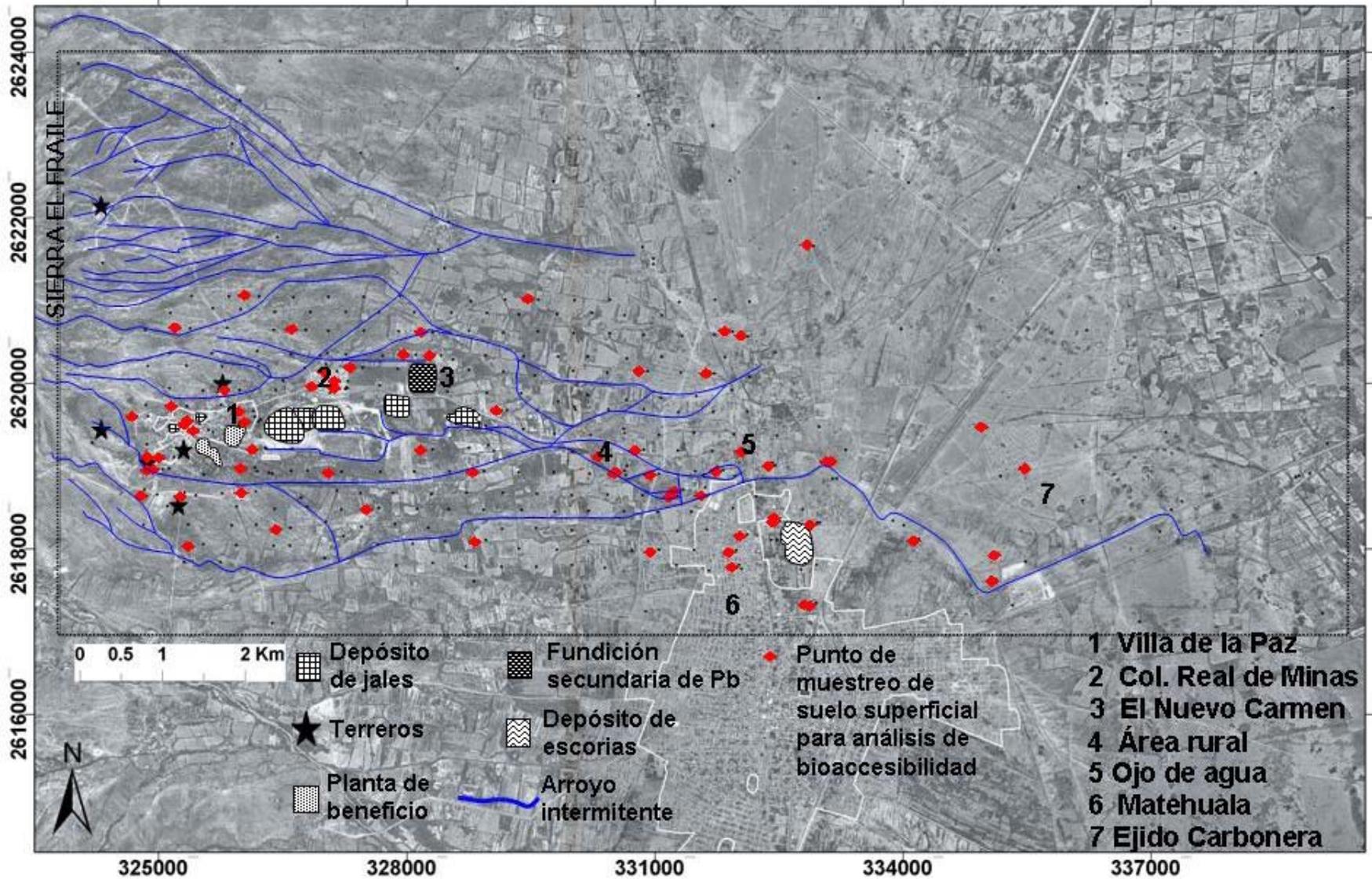


Figura IV.1. Localización de muestras de suelo superficial utilizadas para el análisis de bioaccesibilidad de EPT.

En todos los puntos de muestreo se recolectaron los primeros 5 cm de suelo de una área de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>. Las muestras fueron colectadas con cucharón de acero inoxidable y colocadas en bolsas de polietileno para su transporte y almacenamiento.

#### IV.3.2. Preparación de muestras y análisis químico

Las muestras fueron secadas en estufa eléctrica a 30 °C durante 72 horas. Las fracciones menores a 600 y 250 µm fueron separadas empleando tamices de 28 y 60 mallas de la serie Tyler, respectivamente. Las muestras fueron digeridas en medio ácido (HNO<sub>3</sub> 25%-HCl 10 %) empleando un horno de microondas CEM MDS-2000. El análisis químico de As se realizó en un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 200 acoplado con un sistema generador de hidruros (HGS) Perkin Elmer FIAS-100. Los análisis de Pb, Cd, Cu y Zn se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA 220. Como control de calidad, en el procesamiento de cada lote de 24 muestras se analizó los materiales estándar de referencia "Montana Soil" 2710 y 2711 (NIST). Los porcentajes promedio de recuperación fueron mayores al 95% para todos los elementos analizados.

#### IV.3.3. Procedimiento del método PBET

Este método determina la disolución de contaminantes por la acción de una solución de pepsina (1.25 g/L), citrato (0.5 g/L), malato (0.5 g/L), ácido acético (500 µL/L) y ácido láctico (420 µL/L) a pH=1.3 ajustado con HCl concentrado, la cual simula el jugo gástrico. Para simular las condiciones intestinales, el pH de la solución gástrica se ajusta a 7.0 con NaHCO<sub>3</sub> y se adicionan sales biliares y pancreatina. La extracción se lleva a cabo en un embudo cerrado para minimizar la interacción entre la solución de extracción y el oxígeno atmosférico. Además, se inyecta argón en el embudo de extracción para desplazar el oxígeno y así simular las condiciones anóxicas que se presentan en el tracto gastrointestinal, además proveer agitación al sistema (Ruby y col., 1996).

El procedimiento PBET aquí empleado es similar al desarrollado originalmente por Ruby y col. (1996), excepto por la técnica de neutralización al inicio de la etapa intestinal. Debido al prolongado tiempo requerido para alcanzar un pH de 7.0 empleando en el procedimiento original (2-3 horas utilizando diálisis), la neutralización se realizó mediante adición directa de una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (Rodríguez y col., 1996). La fracción

menor a 600  $\mu\text{m}$  de las muestras de suelo fue seleccionada para la determinación de bioaccesibilidad de EPT mediante este método.

Durante la etapa de extracción gástrica, el pH de la solución se mantuvo constante en 1.3 mediante la adición de HCl cuando se requería. Se recuperó una muestra del extracto gástrico después de una hora iniciada la prueba. El extracto de la etapa intestinal se colectó 3 horas después de la neutralización. Previo a su análisis químico, las soluciones gástrica e intestinal fueron filtradas utilizando papel Whatman 5 (apertura de poro de 2.5  $\mu\text{m}$ ). Para mantener la misma relación solución/sólido durante la fase intestinal el sólido recuperado en la filtración de la solución gástrica fue regresado al embudo de extracción junto con un volumen de solución fresca equivalente a la cantidad de la muestra recolectada.

Las soluciones de la fase gástrica e intestinal fueron analizadas por As, Pb, Cu, Cd y Zn según lo descrito anteriormente. Los resultados se reportan como porcentaje del elemento extraído en las fases gástrica e intestinal con respecto a la concentración total (% bioaccesibilidad) y como la cantidad del elemento bioaccesible por peso de muestra ( $\mu\text{g/g}$ ).

El control de calidad de las determinaciones de bioaccesibilidad por este método consistió en el análisis de duplicados, descartando el resultado si se presentaba una diferencia superior al 20% de un análisis con respecto su duplicado. Además, se realizó el ensayo de soluciones de extracción en ausencia de muestra (blancos) para descartar la posibilidad de contaminaciones cruzadas entre muestras. Para evitar estas contaminaciones, todo el material y conexiones empleadas fueron lavadas en una solución al 10% de  $\text{HNO}_3$  y enjuagado con agua desionizada previamente al inicio de cada prueba. Los resultados del análisis de los blancos fueron siempre menores a los límites de detección de las técnicas de análisis empleadas para todos los elementos. Por otra parte, aunque actualmente no existen estándares certificados de bioaccesibilidad de EPT en suelo, en este trabajo se analizaron muestras de los estándares de suelo SRM 2710 y SRM 2711 (NIST, EU), los cuales se han empleado como muestras de referencia provisionales para evaluar la ejecución de métodos de bioaccesibilidad (Ellickson y col., 2001; Kelley y col., 2002; Kientz y col., 2003; Oomen y col., 2002; Oomen y col., 2004).

#### IV.3.4. Procedimiento del método SBRC

Este método considera la extracción de la fracción bioaccesible de un metal únicamente bajo las condiciones gástricas, para lo cual se utiliza una solución de glicina 2 M a pH 1.5 ajustado con HCl concentrado. Otra diferencia con respecto al método PBET, es que no considera la inyección de argón y utiliza un sistema de agitación mecánico (Kelley y col., 2002). En este trabajo se utilizó una variación de agitación establecido en la metodología original, así, las extracciones se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL provistos de tapón de rosca que se colocaron en un agitador orbital con sistema de control de agitación y temperatura. De esta manera, las condiciones de agitación y temperatura señaladas en la metodología original fueron respetadas.

Los análisis de bioaccesibilidad empleando este método se realizaron en 33 de las 70 muestras analizadas con el método PBET. En este caso, se utilizó la fracción menor a 250  $\mu\text{m}$  de las muestras de suelo. Todas las muestras fueron analizadas por duplicado.

El control de calidad de las evaluaciones de bioaccesibilidad por el método SBRC fue similar al empleado en el método PBET. Pero, en este caso, sólo se realizó el análisis del estándar de referencia certificado SRM 2711. En el desarrollo de este método se estableció que este estándar debe ser utilizado como control de calidad de las determinaciones. Así, para asegurar una buena ejecución del método, los extractos finales de bioaccesibilidad utilizando este material de referencia deben reportar concentraciones de  $9.22 \pm 1.50$  mg/L de Pb y  $0.59 \pm 0.09$  mg/L de As, que representan el  $79 \pm 13\%$  de Pb y  $56 \pm 8\%$  de As de la concentración certificada (Kelley y col., 2002).

#### IV.3.5. Bioaccesibilidad de As y Pb en suelos enriquecidos con minerales y compuestos puros

Los resultados de especiación de fases sólidas de As y Pb presentados en el Capítulo III, indican una amplia variedad de fases primarias y secundarias presentes en los suelos del área de estudio. Así, se esperaría que la bioaccesibilidad de estos elementos sea controlada en diferente proporción por cada especie identificada. Pero sin contar con información precisa sobre la abundancia en que estas fases ocurren, es complicado determinar el aporte de cada especie en la bioaccesibilidad de As y Pb.

Para facilitar la interpretación del aporte de la bioaccesibilidad de As y Pb en este estudio, se evaluó la bioaccesibilidad de As y Pb en suelo enriquecido con adición de minerales y compuestos puros, similares a los identificados en la caracterización de las fases

portadoras de estos elementos. Para esto, se utilizó la fracción menor a 250  $\mu\text{m}$  de suelo no contaminado (6 mg/kg de As y 39 mg/kg de Pb) recolectado en el extremo NE del área de estudio, al cual se agregó la cantidad necesaria del mineral o compuesto de As o Pb para alcanzar concentraciones similares a las encontradas en suelos contaminados. Así, se prepararon 4 suelos artificialmente contaminados con concentraciones de As alrededor de 500, 3400, 5500 y 23000 mg/kg; mientras que en el caso del Pb, las concentraciones aproximadas de las muestras enriquecidas fueron 440, 1450, 2900 y 19000 mg/Kg. Para corroborar las concentraciones finales de estas muestras se realizó el mismo tratamiento y análisis químico empleado para las muestras reales de suelo.

Los minerales de As empleados para enriquecer el suelo en las concentraciones mencionadas anteriormente, fueron arsenopirita  $[\text{FeAsS}]$  y mimetita  $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$ . También se utilizó arseniato de Na heptahidratado  $[\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ . Además, se prepararon suelos contaminados utilizando un precipitado de arseniato férrico  $[\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  preparado bajo condiciones de laboratorio.

Para preparar los suelos enriquecidos con Pb se emplearon muestras minerales de galena  $[\text{PbS}]$ , anglesita  $[\text{PbSO}_4]$  y mimetita  $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$ , compuestos grado reactivo de carbonato  $[\text{PbCO}_3]$  y acetato de Pb  $[\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ , así como una muestra de piromorfita  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  que fue obtenida mezclando cantidades estequiométricas de soluciones de  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en condiciones de sobresaturación.

El arseniato de Na y el acetato de Pb fueron seleccionados por ser especies extremadamente solubles y por consiguiente presentan bioaccesibilidad y biodisponibilidad elevadas (Kelley y col., 2002). Estos compuestos representan una referencia de comparación para los resultados obtenidos de las otras especies seleccionadas, cuya solubilidad es menor y seguramente también su bioaccesibilidad. Por otra parte, cabe aclarar que en los suelos contaminados del área de estudio no se identificó piromorfita  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  como fase sólida portadora de Pb, sin embargo, esta especie fue incluida en este estudio debido a que se considera como uno de los compuestos menos biodisponibles de Pb debido a su limitada solubilidad (Hodson y col., 2000).

Las muestras minerales y los compuestos que se prepararon en el laboratorio fueron caracterizados por DRX y MEB-EDX. Así, se corroboró que correspondieran a las fases supuestas y que las muestras de sulfuros no presentaran evidencias de oxidación. Todas las fases pudieron ser identificadas por su patrón de difracción de rayos X, con excepción

del arseniato de Fe que resultó ser amorfo, aunque su composición química ya había sido determinada previamente (Monroy, 1993). Por otra parte, la caracterización por MEB-EDX indicó que todas fases presentaban una composición química homogénea.

Un aspecto importante considerado en este estudio fue el tamaño de partícula de los minerales y compuestos de As y Pb adicionados al suelo no contaminado. Para evitar una influencia de este parámetro en los resultados de bioaccesibilidad, la fracción de cada mineral o compuesto químico que se adicionó al suelo, fue preparada mezclando cantidades iguales de tres fracciones granulométricas: [i] menor a 53  $\mu\text{m}$ ; [ii] mayor a 53  $\mu\text{m}$ , pero menor de 100  $\mu\text{m}$ ; y [iii] mayor de 100  $\mu\text{m}$ , pero menor a 200  $\mu\text{m}$ .

Con excepción de los suelos preparados con las sales solubles de As [ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] y Pb [ $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ], se adicionó agua de lluvia simulada (pH 5.5 ajustado por burbujeo de  $\text{CO}_2$ ) a los suelos enriquecidos en relación 2:1 líquido/sólido y se mantuvieron en agitación durante 72 h. Posteriormente, el exceso de líquido se eliminó por evaporación en una estufa eléctrica a 30 °C. Mediante este tratamiento se pretendió semejar las condiciones superficiales bajo las cuales se presentan las fases sólidas de As y Pb en el suelo.

Una vez libres de humedad, los suelos fueron tamizados con una malla de 250  $\mu\text{m}$  y se procedió a determinar la bioaccesibilidad de As o Pb mediante el procedimiento descrito anteriormente para el método SBRC.

#### **IV.4. Discusión de resultados**

Se ha expuesto que la biodisponibilidad de metales en suelos de sitios mineros es significativamente menor en comparación con suelos impactados por fundiciones (Steele y col., 1990). Esto debido principalmente a las diferencias en las especies o compuestos portadores de los metales comúnmente encontrados en estos dos tipos de sitios industriales. Así, en sitios mineros es común la presencia de sulfuros metálicos a los cuales se atribuye una biodisponibilidad limitada, mientras que en suelos contaminados por actividades de fundición los metales se presentan comúnmente como óxidos o sulfatos, los cuales son más biodisponibles que los sulfuros. Considerando lo anterior, las muestras de suelo donde se determinó la bioaccesibilidad de As, Pb, Cd, Cu y Zn fueron agrupadas en función de su procedencia, considerando que la presencia de diferentes fuentes de contaminación, presentes y pasadas, podría resultar en contrastes del valor de

la bioaccesibilidad de los contaminantes en el suelo de sitios ubicados en distintos puntos del área de estudio con respecto a estas fuentes.

Es importante señalar que aunque en la clasificación de las muestras se considera que algunas áreas están preferentemente contaminadas por residuos de mina o por emisiones de fundición, en realidad no existen barreras naturales o artificiales que impidan que algunos sitios se encuentren impactados por más de una fuente. Durante el estudio mineralógico de las fases portadoras de As y Pb, se comprobó que las áreas NC, MF y AR-2 se presentan especies cuyo origen podría atribuirse tanto a residuos de mina como a las emisiones históricas de fundiciones de Pb (Capítulo III). Sin embargo, se consideró que estos sitios se encuentran impactados predominantemente por una de las fuentes debido a la mayor abundancia de las especies de As y Pb atribuibles a una fuente.

Cabe recordar que el objetivo de esta etapa del proyecto fue evaluar la bioaccesibilidad de EPT para reducir la incertidumbre del análisis de riesgo para la salud de la población expuesta a estos contaminantes. Entonces, aunque sería más apropiado evaluar la bioaccesibilidad en suelos de áreas pobladas, en este estudio se incluyeron los sitios rurales AR-1 y AR-2 por ser potenciales áreas de crecimiento urbano de Matehuala.

Las concentraciones de EPT encontradas en los suelos manifiestan una apreciable diferencia entre los sitios considerados (**Tabla IV. 1**). Así, las áreas impactadas por residuos de la minería (VP, CRM, AR-1, MJ y AR-2) presentan mayores niveles de contaminación para la mayoría de los elementos analizados, en comparación a aquellos que se presumen preferentemente impactados por las emisiones de las fundiciones de Pb (NC y MF). Sin embargo, las concentraciones más elevadas de Pb se encontraron en las muestras de residuos históricos de mina, y las de As y Cd en los residuos metalúrgicos de fundición. Estas elevadas concentraciones de As, Pb y Cd no habían sido reportadas anteriormente en el área de estudio

Las concentraciones de EPT en las muestras de suelos utilizadas en este estudio reflejan el grave grado de contaminación por estos elementos en el área de estudio y advierten el riesgo para la salud de los habitantes de las áreas afectadas. Sin embargo, para caracterizar con mayor precisión el riesgo que representan estas elevadas concentraciones de EPT (principalmente Pb y Cd), era necesario estimar la fracción del contenido total de estos contaminantes potencialmente biodisponible.

Las bioaccesibilidades de EPT en estos suelos fueron evaluadas por dos diferentes métodos, que han demostrado una aceptable capacidad para predecir la biodisponibilidad

de Pb en suelos contaminados (Ruby y col., 1996; Kelley y col., 2002). En el caso de As y Cd, se han reportado resultados satisfactorios de predicción de la biodisponibilidad empleando métodos *in vitro* que establecen condiciones parecidas al PBET (Rodríguez y col., 1999; Schroder y col., 2003). La habilidad de estos métodos para predecir la biodisponibilidad de Cu y Zn, aún no ha sido evaluada.

**Tabla IV.1.** Concentraciones de EPT en la fracción menor a 600 µm de suelos superficiales y residuos empleadas para la evaluación de bioaccesibilidad por el método PBET.

Área	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	mg/kg				
<b>Villa de la Paz (VP) N=24</b>					
Rango	134-11930	132-4320	4-274	128-3480	246-12971
Media±DE	1974±2580	1270±1295	35±56	847±838	1821±2665
<b>Colonia Real de Minas (CRM) N=6</b>					
Rango	556-3074	152-432	6-14	196-1288	297-760
Media±DE	1399±915	237±101	8±3	649±449	407±182
<b>El Nuevo Carmen (NC) N=3</b>					
Rango	151-446	141-3357	5-7	87-129	240-44
Media±DE	281±150	1426±1703	6±1	112±22	355±104
<b>Área rural al W de Matehuala (AR-1) N=8</b>					
Rango	246-21564	102-2400	4-117	116-1155	210-6270
Media±DE	8221±8391	1311±943	41±36	683±385	2351±1985
<b>Área de Matehuala impactada por jales (MJ) N=8</b>					
Rango	1256-9822	591-6429	20-64	333-1071	1086-2858
Media±DE	4927±2628	1910±2174	41±17	771±288	1959±665
<b>Área de Matehuala impactada por fundición (MF) N=16</b>					
Rango	84-2115	63-3022	5-107	50-582	113-2018
Media±DE	401±510	639±761	17±26	231±135	395±462
<b>Ejido Carbonera (AR-2) N=5</b>					
Rango	90-5653	426-1680	11-40	56-696	175-2128
Media±DE	401±510	1166±487	24±15	311±328	909±938
<b>Residuos de mina históricos (RMH) N=3</b>					
Rango	3208-5952	4320-16800	42-77	512-768	2792-6080
Media±DE	4528±1375	11840±6622	63±18	632±129	4472±1645
<b>Jales (J) N=3</b>					
Rango	4862-8032	720-1017	35-38	2000-2688	1932-2136
Media±DE	6519±1590	899±158	36±1	2313±348	2060±111
<b>Residuos de fundición históricos (RFH) N=1</b>					
Concentración	26705	3663	1435	1948	13067

DE = Desviación Estándar

Para evaluar el adecuado desarrollo experimental de ambos métodos, se determinó la fracción bioaccesible de EPT en estándares de suelos certificados (SRM 2710 y SRM 2711). Cabe aclarar que éstos no son estándares de bioaccesibilidad, pero se emplean comúnmente como muestras control para validar la calidad del procedimiento experimental. De hecho, el método SBRC ha sido estandarizado empleando el material de referencia SRM 2711 (Kelley y col., 2002). La **Tabla IV.2** presenta las bioaccesibilidades gástricas de EPT obtenidas en el análisis de los estándares certificados y se comparan contra resultados reportados por otros métodos de bioaccesibilidad *in vitro*.

**Tabla IV.2.** Resultados de bioaccesibilidad de estándares certificados utilizados como muestra control para los métodos PBET y SBRC.

SRM	Método	% Bioaccesibilidad gástrica					Referencia
		As	Pb	Cd	Cu	Zn	
2710	<sup>1</sup> MDIV	50	35	60			Oomen y col., 2004
	<sup>2</sup> Farmacopea (EU)	53	80	81	73	30	Kientz y col., 2003
	<sup>3</sup> PBET	40	60	72	53	23	Este estudio
2711	<sup>1</sup> MDIV	60	40	20			Oomen y col., 2004
	<sup>4</sup> SBRC	56±8	79±13				Kelley y col., 2002
	<sup>3</sup> PBET	53	70	83	40	26	Este estudio
	<sup>5</sup> SBRC	58±3	79±5	90±1	44±4	31±4	

<sup>1</sup> Modelo de Digestión In Vitro: extracciones con adición secuencial de soluciones artificiales de saliva (pH=9.5, 5 min de extracción), jugo gástrico (pH=1.2, 2 h de extracción), jugo duodenal (pH=7.8) y jugo intestinal (pH=8.0, 2 h de extracción). pH final = 5.5.

<sup>2</sup> Solución de NaCl y pepsina a pH 1.2 ajustado con HCl. Extracción de 2 h.

<sup>3</sup> Promedios de duplicados.

<sup>4</sup> Límites aceptables de bioaccesibilidad de As y Pb establecidos como control de calidad del método SBRC (media±desv. estándar).

<sup>5</sup> Resultados obtenidos de 6 experimentos independientes (media±desv. estándar).

Los resultados de bioaccesibilidad de EPT en las muestras de referencia varían considerablemente dependiendo del método empleado. Considerando la homogeneidad de los estándares de suelo utilizados como muestras control en este trabajo y en los que aquí se presentan como referencia, las diferencias en la bioaccesibilidad de EPT son atribuibles exclusivamente a las características de cada método. Entonces, es posible que el pH y el tiempo de extracción sean los factores que más influyen en las variaciones de bioaccesibilidad observadas. Así, la menor bioaccesibilidad de Pb reportada por el método MDIV se podría atribuir a la variación de pH que se establece, mientras que las mayores

bioaccesibilidades que han sido reportadas cuando se utiliza el método establecido por la Farmacopea de los Estados Unidos se podrían atribuir al mayor tiempo de extracción utilizado, ya que el pH de la solución de extracción es muy similar al utilizado en este estudio.

Los resultados de bioaccesibilidad de As y Pb en el estándar de referencia SRM 2711 obtenidos por el método SBRC se encontraron dentro de los límites aceptables establecidos (Kelley y col., 2002), por lo tanto, se considera que el procedimiento de extracción fue correcto. Además, es interesante observar que en la fase gástrica del método PBET se obtuvieron niveles de bioaccesibilidad de As y Pb de este mismo estándar dentro de los límites establecidos para el método SBRC, aún cuando en este método se utilizó un pH ligeramente menor. Los métodos PBET y SBRC presentan diferencias metodológicas importantes, pero, contrariamente a lo que sucede con otras técnicas más complejas, estas diferencias no influyeron en los resultados.

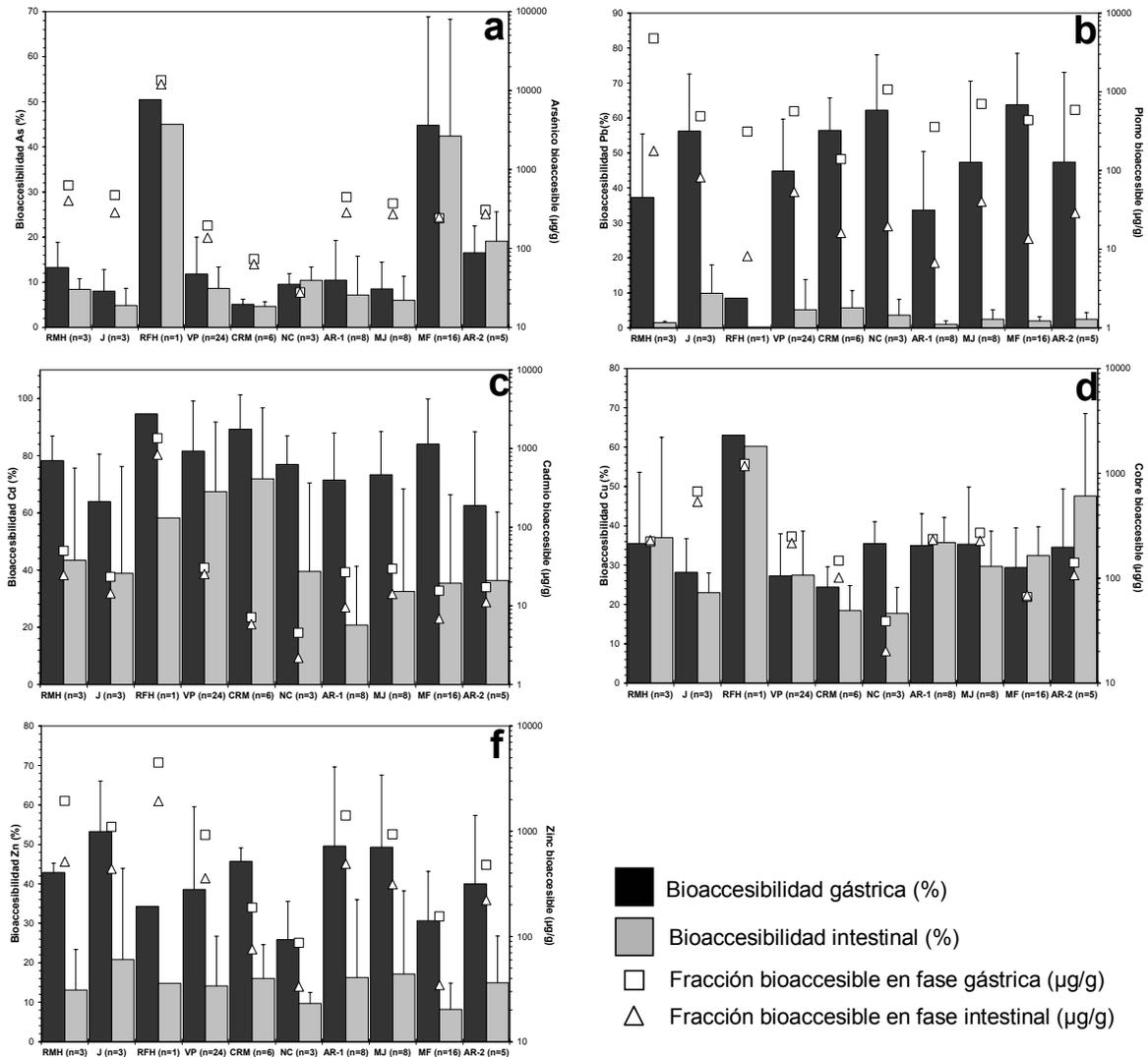
Considerando que los resultados de bioaccesibilidad de EPT en una muestra de suelo también dependen del método que sea utilizado, es importante que la metodología seleccionada haya sido validada contra métodos *in vivo*, que es el caso de los métodos que se emplearon en este trabajo.

La **Figura IV.2** presenta los resultados de bioaccesibilidad gástrica e intestinal de As, Pb, Cd, Cu y Zn obtenidos por el método PBET de las diferentes áreas seleccionadas y de los residuos de mina y de fundición que se incluyeron en esta etapa. Estos resultados se presentan como el porcentaje del elemento disuelto en cada etapa con respecto a su concentración total en el suelo (% bioaccesibilidad), y como la cantidad de elemento disuelto por cantidad de suelo ( $\mu\text{g}$  de As o metal/ g de suelo).

Es posible observar importantes diferencias con respecto a la bioaccesibilidad gástrica e intestinal dependiendo del elemento. Así, por ejemplo, prácticamente todo el As liberado en la etapa gástrica permaneció en solución hasta el final de la etapa intestinal. Otro elemento que presentó este mismo comportamiento fue el Cu. Caso contrario sucedió con el Pb, Cd y Zn, en donde una importante parte de la fracción de estos elementos que fue disuelta en la etapa gástrica fue retirada de la solución durante la etapa intestinal, observándose una mayor diferencia en el caso del Pb.

Los procesos de disolución que ocurren en la etapa gástrica del método PBET estarían controlados principalmente por el pH ácido de la solución (1.3). Otros factores que influyen en la disolución de los metales son la temperatura ( $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y la presencia de iones

acomplejantes inorgánicos y orgánicos (Ruby y col., 1996). Al inicio de la etapa intestinal suceden importantes cambios en las características químicas de la solución de extracción que modifican drásticamente la capacidad de algunos elementos para permanecer en la solución, el más importante de estos cambios es sin duda la neutralización del medio.



**Muestras de residuos:** Residuos de Mina Históricos (RMH); Jales (J); Residuos de Fundición Históricos (RFH).

**Muestras de suelo:** Villa de la Paz (VP); Col. Real de Minas (CRM); El Nuevo Carmen (NC); Área Rural al W de Matehuala (AR-1); Matehuala afectado por jales (MJ); Matehuala a fectado por emisiones y residuos de fundición (MF); Área Rural al E de Matehuala (AR-2).

**Figura IV.2.** Resultados de bioaccesibilidad gástrica e intestinal obtenidos por el método PBET para muestras de suelo superficial.

Por otra parte, es importante considerar el efecto de la matriz que se analiza, ya que la presencia de compuestos minerales y orgánicos tiene una importante influencia en la solubilidad de los contaminantes (Oomen y col., 2003a). Por un lado, podría liberar sustancias inorgánicas y/u orgánicas complejantes hacia la solución, incrementando la solubilidad de metales; y por el otro, las fases sólidas insolubles en las condiciones del ensayo podrían aportar sitios activos de adsorción, limitando así la solubilidad de algunos elementos.

El As disuelto se comporta como un anión, por lo que tiene la capacidad de mantenerse en solución dentro de un amplio rango de pH (Smedley y Kinniburgh, 2002). Si a esto le añadimos la capacidad del As en solución para formar complejos solubles con bicarbonato (Neuberger y Helz, 2005), entonces, es muy probable que el arsénico disuelto durante la fase gástrica (pH 1.3) se mantenga en solución aún después de la neutralización (pH 7.0). Este comportamiento del As bajo las condiciones de extracción del método PBET también ha sido reportado por otros autores (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999).

Otro factor que tiene una mayor influencia que el pH en el control del As en solución bajo las condiciones del método PBET, es la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe (Yang y col., 2002). Se desconoce cual es el contenido de óxidos de Fe en la etapa intestinal en las muestras de suelo analizadas, pero considerando que la concentración de Fe en los suelos del área de estudio es relativamente baja (<7%), se estima que existe una limitada contribución de estos compuestos en la adsorción del As disuelto. Además, los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  presentan una relativamente elevada habilidad para movilizar As adsorbido (Goh y Lim, 2005).

El comportamiento de Pb, Cd, Cu y Zn en el ambiente gástrico simulado a través del método PBET, es sustancialmente diferente al caso del As. Además del efecto de la acidez, la elevada concentración de  $\text{Cl}^-$  incrementaría la solubilidad de estos elementos, principalmente de Pb y Cd, en la solución gástrica (Gasser y col., 1996). Además, la presencia de compuestos orgánicos con grupos funcionales carboxílicos ( $\text{R-COO}^-$ ) también tienen una influencia positiva en la disolución de los metales en la etapa gástrica (Ruby y col., 1996). Así, además del efecto de la acidez, la disolución por complejación de estos elementos en la etapa gástrica sería un importante mecanismo de liberación de estos metales desde la matriz del suelo.

Sin embargo, la neutralización de la solución al inicio de la etapa intestinal, provocó cambios importantes en la solubilidad de Pb, Cd y Zn, pero no en el Cu. El Pb fue el metal más afectado por el incremento de pH en la solución, siendo removido cerca del 90% de Pb extraído en la fase gástrica. La solubilidad del Pb presenta una gran dependencia del pH, por lo que es muy probable que la mayor parte del Pb disuelto en la extracción gástrica haya sido retirado de la solución por reacciones de precipitación al inicio de la etapa intestinal, seguramente como  $\text{PbCO}_3$ , considerando el incremento en la concentración de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  que fue adicionado durante la neutralización. Sin embargo, una fracción del Pb se mantuvo en solución aún 3 horas después de la neutralización. El Pb presenta una gran afinidad para formar complejos estables con compuestos orgánicos, por ejemplo, los que presentan grupos funcionales carboxílicos ( $\text{R-COO}^{-1}$ ), varios compuestos orgánicos de este tipo estuvieron presentes en la solución desde el inicio de la extracción (la solución gástrica contiene cantidades de pepsina, citrato de sodio, malato disódico, ácido láctico y ácido acético).

Por otra parte, es interesante notar que la diferencia entre la bioaccesibilidad gástrica e intestinal para el Cd y Zn no es tan importante. Estos elementos, al igual que el Pb, presentan una gran afinidad por formar complejos estables con compuestos orgánicos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), pero, contrario al caso del Pb, el rango de pH en el cual pueden permanecer disueltos es mayor (Drever, 1997).

El caso del Cu resulta interesante si se considera que, al igual que el resto de los metales, este elemento presenta una gran dependencia del pH para mantenerse en solución, incluso mayor que el Cd y Zn (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Sin embargo, el Cu también presenta una importante afinidad por la materia orgánica (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Para explicar este comportamiento del Cu es importante recordar que durante la etapa intestinal además de la adición de  $\text{NaHCO}_3$  para neutralizar la solución, se agregaron cantidades de pancreatina y sales biliares. Las sales biliares forman complejos solubles estables con Pb y Cd bajo las condiciones intestinales (pH neutro) de métodos de bioaccesibilidad *in vitro* (Oomen y col., 2003b; Oomen y col., 2004). Además del Pb y Cd, otros metales como el Cu y Zn también podrían competir por los sitios activos de complejación de estos compuestos. Se desconoce las constantes de complejación de estos metales con las sales biliares, pero, considerando que en condiciones de neutralidad, el Cu presenta las constantes de complejación más elevadas con la materia orgánica compleja del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), es probable que este

elemento tenga una mayor afinidad por las sales biliares que el resto de los metales presentes en la solución.

Sin duda, los mecanismos de disolución en el ambiente gastrointestinal simulado por el método PBET son complejos y para explicarlos con mayor precisión es necesario realizar una caracterización química más completa de la solución y del residuo sólido al final de cada etapa de extracción.

Recordando que la bioaccesibilidad representa la fracción potencialmente disponible de un contaminante para ser absorbido en el organismo y que el proceso de absorción ocurre principalmente a través del epitelio intestinal, se esperaría que la porción del contaminante disuelto en la etapa intestinal del método PBET fuera una mejor estimación de su biodisponibilidad. Sin embargo, la bioaccesibilidad intestinal de Pb y Cd en realidad subestiman sus biodisponibilidades *in vivo* (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999; Schroder y col., 2003). Este comportamiento podría explicarse porque la absorción a través de una membrana biológica en el intestino delgado confiere condiciones de equilibrio químico diferentes a las consideradas en el método PBET, que afectarían la concentración del metal en solución o disponible para ser absorbido (Ruby y col., 1996).

En contraste, se ha demostrado una aceptable correlación entre la bioaccesibilidad gástrica y la biodisponibilidad para Pb y Cd (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999; Schroder y col., 2003). Aún no se ha explicado porque existe una correlación entre la fracción de Pb y Cd disuelta en las condiciones gástricas simuladas y la biodisponibilidad. Una probable causa sería que estos elementos son absorbidos principalmente en el duodeno (ATSDR, 1999a; ATSDR, 1999b), que es la sección del tracto digestivo al final del estómago en donde se lleva a cabo la neutralización del jugo gástrico. El pH en el ambiente del duodeno varía conforme la solución avanza hacia el intestino delgado, entonces, es probable que una considerable cantidad de Pb o Cd disuelto en el estómago este aún disponible para absorberse antes de precipitar cuando se alcanzan las condiciones de neutralidad en el intestino delgado.

Debido a los resultados similares que se obtienen en las etapas gástrica e intestinal en el caso del As, ambas etapas presentan una correlación semejante contra la biodisponibilidad (Ruby y col., 1996; Rodríguez y col., 1999).

El Cu y Zn también son absorbidos en el duodeno (ATSDR, 2004; ATSDR, 2005), incluso, se considera que una importante fracción del Cu podría absorberse en el estómago (ATSDR, 2004). Por lo tanto, la misma correlación de la etapa gástrica del método PBET

contra la biodisponibilidad que se observa en el caso del Pb podría esperarse para el Cu y Zn. Sin embargo, aún resta por demostrar la capacidad de los métodos *in vitro* disponibles para predecir la biodisponibilidad de estos metales.

Por lo anterior, en la discusión de la bioaccesibilidad de EPT en las distintas áreas de estudio, se consideran exclusivamente los resultados de la etapa gástrica. Además, estos resultados se discuten con respecto a los resultados de la caracterización de fases sólidas portadoras de As y Pb que se presentaron en el Capítulo III.

Con respecto a los diferentes sitios de muestreo, sólo en el caso del As se observaron importantes diferencias de bioaccesibilidad (**Figura IV.2a**). Así, el área de Matehuala que se considera impactada por las emisiones de la fundición (MF) presenta una bioaccesibilidad gástrica notablemente superior (45%) que el resto de los sitios (5-16%). Es interesante notar que los niveles de bioaccesibilidad de As en residuos de mina (13% en residuos históricos y 8% en jales) son similares a los encontrados en suelos impactados por estos residuos, mientras que la bioaccesibilidad de As en los suelos del área MF es similar a la encontrada en el residuo de fundición (50%).

Por otra parte, es importante mencionar que los resultados encontrados en residuos de mina y suelos impactados por éstos, son similares a la biodisponibilidad *in vivo* de As (16%) reportada previamente para sedimentos contaminados del área de estudio (Rodríguez, 1996).

Las diferencias de bioaccesibilidad de As entre los sitios estudiados pueden explicarse por la presencia de fases portadoras de As de diferentes composiciones químicas y tamaños de partícula que se asocian a las fuentes de contaminación, presentes y pasadas, en el área de estudio (residuo de mina y emisiones de fundición). Así, en los sitios VP, CRM, NC, MJ, AR-1 y AR-2, las principales especies de As corresponden a arsenopirita, arseniatos férricos complejos (productos de alteración de la arsenopirita), y en menor abundancia arseniatos de Pb (mimetita). Por el contrario, en MF se identificaron arseniatos complejos de Pb, así como carbonatos y sulfatos complejos de Pb con variables concentraciones de As, los cuales se presentaban generalmente en tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$ .

Los sulfuros de arsénico presentan una limitada biodisponibilidad (Ruby y col., 1999). Con respecto a los arseniatos férricos, se considera que este tipo de compuestos son insolubles a bajos valores de pH (Krause & Ettel, 1989), por lo que su bioaccesibilidad podría considerarse limitada. Williams y col. (1998) reportaron una bioaccesibilidad

gástrica de As de 11% en suelos aluviales contaminados por especies similares a las identificadas en Villa de la Paz (arsenopirita alterada hacía arseniatos férricos), la cual que coincide muy bien con la bioaccesibilidad de As reportada en suelos contaminados por residuos de mina del área de estudio.

Por el contrario, se considera que la biodisponibilidad de arseniatos, sulfatos y carbonatos es mayor con respecto a los sulfuros (Ruby y col., 1999). Entonces, la relativamente elevada bioaccesibilidad de As en Matehuala podría estar principalmente asociada a la presencia de partículas de arseniatos de Pb, carbonatos y sulfatos portadores de As. Pero, además de la especie química, el tamaño de partícula es otro importante factor que afecta la biodisponibilidad (Ruby y col., 1999). Los reducidos tamaños de partícula en los que ocurren las partículas en el suelo de MF seguramente contribuyen con un incremento en la bioaccesibilidad de As.

Contrario al caso del As, no se observaron importantes diferencias en la bioaccesibilidad de Pb entre los sitios de muestreo (**Figura IV.2b**). Los porcentajes de bioaccesibilidad de Pb encontrados en suelos impactados por residuos de mina (34-56%) fueron ligeramente menores que reportada para el sitio NC (62%) y MF (64%).

Se ha reportado que la exposición a Pb en sitios mineros suele ser menor en comparación con sitios de fundición, debido a la presencia de galena como la principal fase portadora de Pb, para la cual se han reportado valores de biodisponibilidad menores a 5% (Steele y col., 1990; Brown y col., 1999). Sin embargo, los sulfuros metálicos no son estables en condiciones de intemperismo por lo que se alteran hacía formas termodinámicamente más estables (Brown y col., 1999). Los productos finales de la alteración de sulfuros metálicos dependen principalmente del pH y de la disponibilidad de iones (Davis y col., 1993), pero en cualquier caso, la biodisponibilidad de los metales originalmente asociados a sulfuros, se incrementará con respecto al tiempo (Kelley y col., 2002). Por la anterior, la caracterización mineralógica de las fases primarias y secundarias en los suelos impactados por residuos de mina era de especial importancia para entender el incremento en la bioaccesibilidad de Pb reportada para estos sitios.

En las áreas VP, CRM, AR-1, MJ y AR-2, se identificaron galena alterada hacía carbonatos y sulfatos de Pb, mimetita, arseniatos de Pb y en menor abundancia, óxidos de Pb-Mn. En el sitio NC se identificaron carbonatos de Pb no asociados con galena y óxidos de Pb-Mn; con menor frecuencia se identificaron arseniatos de Pb y partículas de galena alterada hacía carbonatos de Pb. En el sitio MF, se identificaron carbonatos,

sulfatos y arseniatos complejos de Pb, los cuales, debido a su textura y composición química se asociaron a las emisiones de la fundición que operó en esta ciudad, aunque la presencia de partículas de galena y arseniatos de Pb similares a los presentes en las áreas impactadas por jales, indica que el área MF también se encuentra impactada por los residuos mineros. La característica más sobresaliente de las fases portadoras de Pb encontradas en este sitio (incluyendo la galena) es su reducido tamaño de partícula (<10  $\mu\text{m}$ ), que al igual que el caso del As, sería un importante factor que incrementaría la bioaccesibilidad de Pb en este sitio.

Se ha reportado que la biodisponibilidad de sulfuros y sulfatos de Pb es menor a 25%, pero, una mayor biodisponibilidad de Pb en suelo (>75%) se asocia a la presencia de carbonatos de Pb y óxidos de Pb-Mn (Casteel y col., 2001). Entonces, la alteración de galena hacia carbonatos de Pb sería un importante factor que incrementa la bioaccesibilidad de este elemento en los suelos impactados por residuos de mina. Sin embargo, en algunos de los sitios, la mimetita presentó una abundancia elevada, por lo que se esperaría una importante contribución de esta especie en el control de la bioaccesibilidad de Pb. Los arseniatos de Pb similares a la mimetita presentan una menor biodisponibilidad con respecto a los carbonatos de Pb y óxidos de Pb-Mn (Ruby y col., 1999), por lo tanto, la bioaccesibilidad de Pb en suelos donde la mimetita fue una especie abundante de Pb (CRM y AR-2, por ejemplo) debería ser menor a lo reportado.

De acuerdo a la distribución de suelos contaminados con Pb en el área de Villa de la Paz con respecto a las potenciales fuentes de contaminación (Capítulo II), los depósitos de residuos históricos de mina tendrían un mayor impacto en los suelos que los depósitos de jales. La bioaccesibilidad de Pb en muestras de estos residuos (37%) fue similar a los encontrados en suelos presuntamente contaminados por estas fuentes. La especie de Pb frecuentemente encontrada en las muestras de estos residuos fue mimetita, aunque también se encontraron partículas de cerusita y arseniatos de Pb complejos.

Es interesante observar que las muestras de jales presentaron una elevada bioaccesibilidad (promedio=56%) y es idéntica a la bioaccesibilidad de Pb reportada para los suelos de la col. Real de Minas, que se considera principalmente impactada por jales, ya que se encuentra a una corta distancia y en dirección de vientos dominantes. En el área CRM se identificó mimetita con una abundancia relativamente alta, pero además se identificaron partículas no alteradas de galena, así como al sulfuro de plomo ocluido en

pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y silicatos. Se ha reportado que las especies de Pb ocluidas en compuestos como sulfuros y silicatos presentan una limitada biodisponibilidad (Ruby y col., 1999).

Las elevadas bioaccesibilidades de Pb reportadas en las áreas NC y MF se explicarían por la presencia de carbonatos como principal especies portadora de Pb, pero además, el reducido tamaño de las partículas portadoras de Pb podría incrementar la bioaccesibilidad de este elemento (Ruby y col., 1999).

La menor bioaccesibilidad de Pb registrada en este estudio fue encontrada en el residuo de fundición. La presencia de galena alterada a cerusita ocluida en arseniatos de Fe-Ca; y Pb metálico ocluido en partículas de escoria, probablemente sea la causa de la limitada bioaccesibilidad de Pb registrada en esta muestras, sin embargo también se detectaron carbonatos y sulfatos complejos de Pb.

Definitivamente resulta necesario valorar la distribución porcentual de Pb entre las diferentes especies identificadas, a fin de lograr una mejor interpretación de los resultados de bioaccesibilidad en base a la especiación de los EPT. Dentro de la evaluación de distribución, es importante considerar el tamaño de partícula en que se presentan las especies más abundantes para cuantificar con mayor precisión en que fracción y en que especie mineral se concentran principalmente los EPT.

Con respecto a los otros metales considerados en este estudio, es posible notar que no se encontraron importantes diferencias en la bioaccesibilidad para las muestras de suelo de los sitios evaluados.

Resulta interesante observar que la bioaccesibilidad del Cd en algunos sitios fue cercana al 100% (**Figura IV.2c**). Debido a que la caracterización de los suelos por MEB se enfocó a la identificación de especies de As y Pb, no se cuenta con suficiente información acerca de las fases sólidas de Cd que controlarían su bioaccesibilidad. Con excepción de sulfatos complejos de Pb-Cd encontrados en el residuo de fundición, no se identificaron otras fases portadoras de Cd. Debido a la baja concentración de Cd que presentaban los sulfatos complejos de Pb-Cd (1.5% Cd) y su baja abundancia, éstos no podrían considerarse como la principal especie de Cd, considerando la elevada concentración de este metal en el residuo (1435 mg/kg).

Valores de bioaccesibilidad de Cd similares a los encontrados en el área de estudio han sido reportados para suelos contaminados por diferentes fuentes, sin embargo, en ningún caso se ha reportado las especies de Cd presentes (Oomen y col., 2002; Schroder y col.,

2003; Oomen y col., 2004). La información existente sobre especies de Cd en suelos contaminados por actividades mineras y de fundición se ha obtenido a través de extracciones selectivas. Así, se ha reportado que en suelos de características similares a las del área de estudio y que han sido impactados por residuos de mina y emisiones de fundición, entre el 70 y 90% del Cd se presenta distribuido en tres fracciones: intercambiable, asociado a carbonatos y óxidos de Fe-Mn y orgánica (Ma y Rao, 1997; Li y Thornton, 2001). Estas formas químicas de Cd son solubles bajo las condiciones de la etapa gástrica del método PBET (Basta y Gradwohl, 2000). Se desconoce hasta este momento la distribución de Cd entre las diferentes fracciones de los suelos de Villa de la Paz y Matehuala que se definen en los procedimientos de extracción selectiva, pero la elevada bioaccesibilidad de este elemento sugiere que este metal podría presentarse en las fracciones más móviles.

Con respecto al Cu y Zn, una caracterización previa de las fases portadoras de metales en los suelos impactados por residuos de mina reportó la presencia de calcopirita [CuFeS<sub>2</sub>] y esfalerita [ZnS], que comúnmente presentaba una alteración a sulfatos complejos (Razo, 2002). Además, en la caracterización de especies de As realizada en el presente trabajo, se identificaron arseniatos de Zn. No se han reportado valores de bioaccesibilidad o biodisponibilidad para este tipo de compuestos de Cu y Zn, sin embargo, la bioaccesibilidad de estos elementos en suelos obtenida en este trabajo (24-36% para Cu y 26-50% para Zn) pueden considerarse elevada si se toma como referencia los valores de biodisponibilidad menores a 25%, reportados para otros sulfuros, sulfatos y arseniatos metálicos (Casteel y col., 2001). En el área de Matehuala, no se identificaron otras fases de Cu y Zn diferentes a los carbonatos y sulfatos complejos de Pb que presentaban concentraciones variables de Cu y Zn.

En este punto, es importante señalar que la presencia de Cu y Zn en la composición química de la fase de alteración de la arsenopirita indica la potencial movilidad química de estos elementos a través de la solución de suelo durante los procesos de alteración. Durante la coprecipitación de este tipo de fases secundarias de alteración es probable que no todo el Cu y Zn sean retirados de la solución intersticial del suelo (Martínez y McBride, 1998). Así, importantes concentraciones de ambos metales podrían permanecer disponibles para adsorberse en la superficie de algunos de los componentes minerales y/u orgánicos del suelo (Brown y col., 1999).

Aún no se cuenta con información de la fracción de metales que se encuentra adsorbida en los suelos de los diferentes sitios aquí estudiados, sin embargo, los elevados valores de bioaccesibilidad de Cd, Cu y Zn, sugieren que la concentración adsorbida de estos elementos en las partículas de suelo sea relativamente elevada.

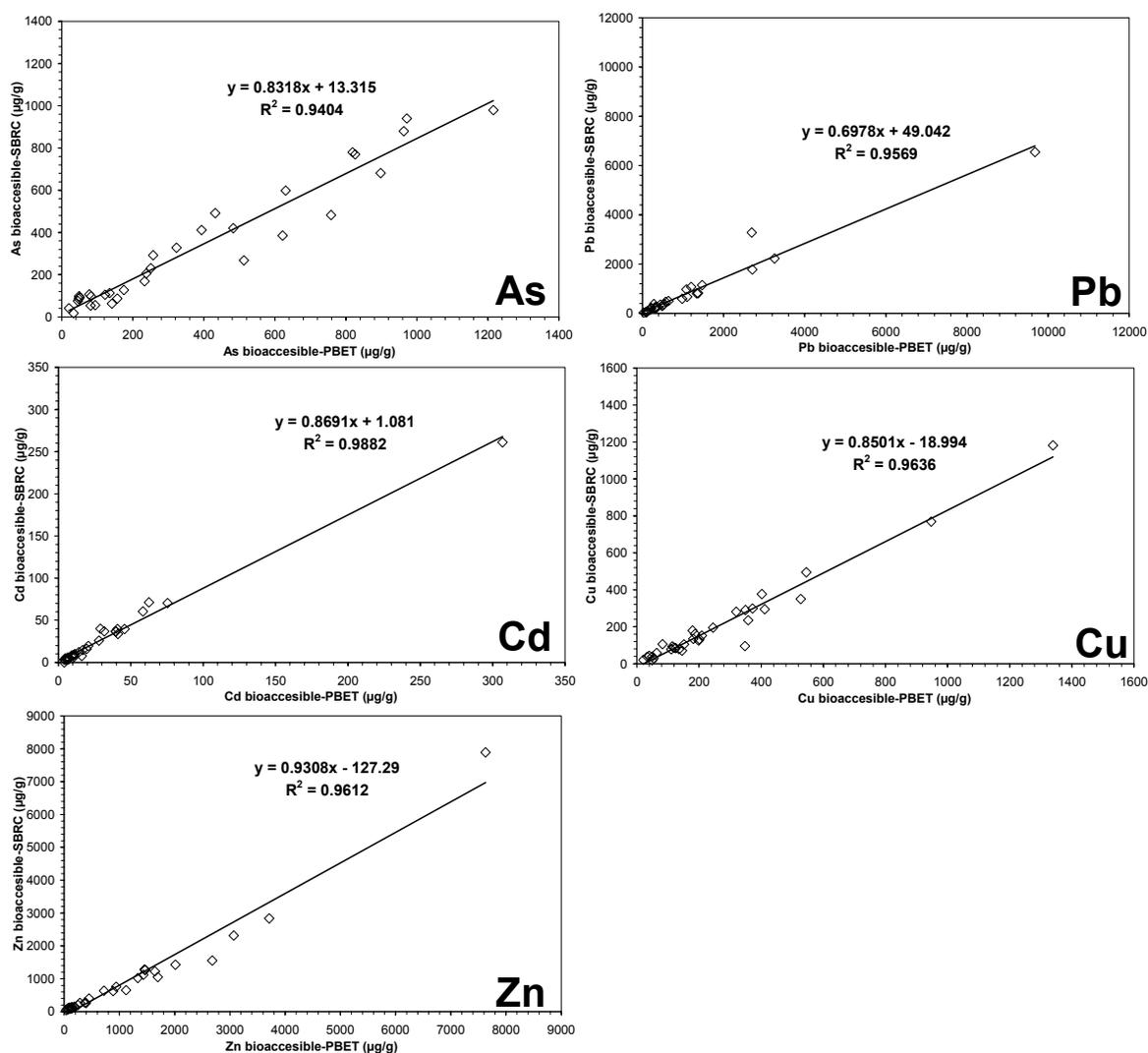
La caracterización de las fases sólidas de As y Pb presentes en los suelos donde se evaluó la bioaccesibilidad de estos elementos aportó importante información para explicar las diferencias o semejanzas que presentaron los diferentes sitios estudiados. Sin embargo, aún se presentan algunas incertidumbres sobre el aporte en la bioaccesibilidad de As y Pb que puedan poseer algunas fases presentes con una abundancia relativamente importante. Para evaluar el aporte de la fracción bioaccesible de As y Pb que poseen las especies más importantes de ambos elementos en los suelos del área de estudio, se decidió analizar la bioaccesibilidad en muestras de suelo no contaminado que fueron enriquecidas con diferentes cantidades de minerales y compuestos de As y Pb similares a los identificados en suelos del área de estudio. La bioaccesibilidad de estas muestras enriquecidas fue evaluada por el método SBRC, el cual establece condiciones de extracción diferentes al método PBET. Por lo tanto, para poder asociar los resultados encontrados en las muestras contaminadas artificialmente con aquellos reportados por el método PBET, primero fue necesario comparar los resultados de bioaccesibilidad de EPT evaluada por ambos métodos en las muestras de suelo procedentes de Villa de la Paz y Matehuala.

El método SBRC presenta ciertas ventajas sobre el método PBET, como serían: (1) la solución de extracción no es tan compleja como la que se emplea en el método PBET; (2) sólo considera la etapa gástrica del proceso digestivo, por lo que se reduce el tiempo del experimento; (3) el sistema de agitación es más sencillo y no requiere de la inyección de argón; (4) ha sido estandarizado con el material de referencia SRM 2711; (5) se ha propuesto como alternativa metodológica para estimar la biodisponibilidad de Pb en el proyecto de NOM que establece los criterios de remediación de suelos contaminados.

La **Figura IV.3** presenta las correlaciones de las fracciones bioaccesibles de As, Pb, Cd, Cu y Zn ( $\mu\text{g/g}$  suelo) reportadas en el método SBRC y la etapa gástrica del Método PBET.

Los resultados de las fracciones bioaccesibles obtenidas por ambos métodos presentaron elevadas correlaciones que resultaron ser significativas ( $R^2 > 0.94$ ,  $p < 0.05$ ) para todos los elementos analizados. Sin embargo, es posible observar que los resultados del método PBET fueron ligeramente superiores a los del método SBRC, sobre todo en el caso del Pb

(Figura IV.3). Estas variaciones podrían deberse a las características diferentes de las soluciones de extracción que utilizan estos métodos. Así, el menor pH (1.3) y la presencia de más compuestos orgánicos acomplejantes en la solución gástrica del método PBET contribuirían en una mayor extracción de As y metales. Se ha reportado que el Pb presenta una notable disminución en su bioaccesibilidad gástrica cuando se incrementa ligeramente el pH de la solución (Ruby y col., 1996; Yang y col., 2003).



**Figura IV.3.** Correlaciones de las fracciones bioaccesibles de As, Pb, Cd, Cu y Zn reportadas por los métodos PBET (fase gástrica) y SBRC para 33 muestras de suelo superficial.

Es importante recordar que la fracción de suelo que se analizó por el método PBET fue <600  $\mu\text{m}$ , mientras que la fracción analizada por el método SBRC fue <250  $\mu\text{m}$ . La

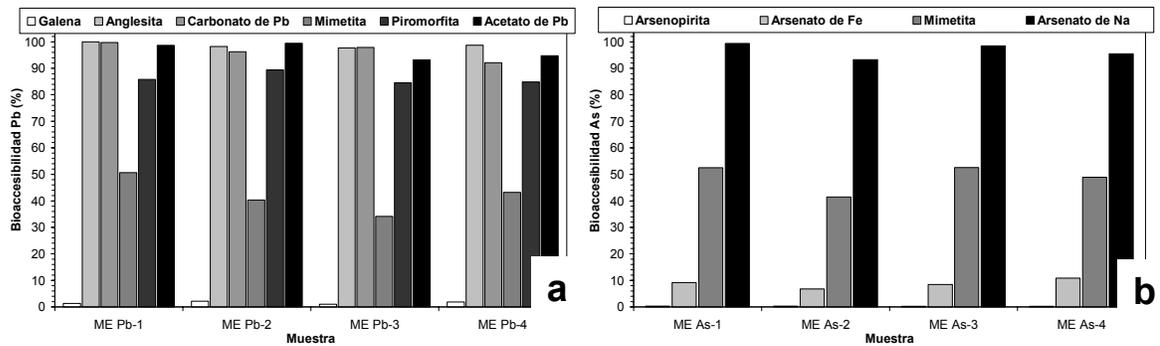
fracción de suelo <250 µm se considera como aquella que comúnmente es ingerida por la población infantil debido a que representa el tamaño de las partículas de suelo que tienen una mayor probabilidad de adherirse a las manos y por lo tanto, es la fracción que se considera adecuada para evaluar la bioaccesibilidad (Ruby y col., 1996). Sin embargo, en el caso de las muestras de suelo analizadas en este estudio no se esperaría que el empleo de una fracción u otra influyera significativamente en los resultados de bioaccesibilidad debido a que las concentraciones de EPT entre ambas fracciones presentan correlaciones lineales ( $R^2 > 0.95$ ,  $p > 0.05$ ) con pendientes cercanas a la unidad (Anexo II). La ausencia de variaciones en la concentración de EPT con respecto a estas fracciones granulométricas se atribuye a que los porcentajes de partículas menores a 600 µm (70-98%) y menores a 250 µm (60-90%) de los diferentes tipos de suelo que se analizaron fueron similares.

Con estos resultados, se consideró que no hubo una diferencia significativa entre las bioaccesibilidades de EPT obtenidas por ambos métodos y se prosiguió a evaluar la bioaccesibilidad de As y Pb en muestras de suelo enriquecidas con minerales y compuestos puros.

La **Figura IV.4** presenta las bioaccesibilidades de Pb y As obtenidas a partir de las distintas especies con que se enriqueció el suelo no contaminado. Las especies de As y Pb que se emplearon para enriquecer el suelo no contaminado fueron muestras minerales puras y compuestos grado reactivo. Para corroborar que las muestras minerales correspondieran a la fase deseada, se les caracterizó por DRX y MEB. Los resultados de esta caracterización se presentan en el Anexo III.

(Casteel y col., 2001; Kelley y col., 2002).

En los estudios de bioaccesibilidad de As y Pb en suelos contaminados disponibles en la literatura sólo se han reportado datos de suelos enriquecidos con las mismas sales solubles de As [ $\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] y Pb [ $\text{PbCH}_3\text{COO}$ ] empleadas en este estudio. Al igual que los resultados obtenidos en este estudio, las bioaccesibilidades de As y Pb asociadas a estos compuestos que se han reportado son cercanas al 100% (Ruby y col., 1996; Kelley y col., 2001). Estas especies de As y Pb se consideran como las más biodisponibles y son comúnmente utilizadas como referencias en métodos *in vivo* para establecer la biodisponibilidad relativa de una determinada especie de estos elementos.



**Figura IV.4.** Resultados de bioaccesibilidad por el método SBRC en muestras de suelo reconstituidas con minerales y compuestos químicos de As y Pb.

Se ha considerado que la biodisponibilidad de las especies de Pb que se emplearon en este estudio presenta un incremento en el orden  $PbS \leq Pb_5(PO_4)_3Cl = Pb_5(AsO_4)_3Cl < PbSO_4 < PbCO_3 < PbCH_3COO$  (Ruby y col., 1999). Sin embargo, en los resultados de este estudio, sólo la galena (PbS) y el acetato de plomo ( $PbCH_3COO$ ) presentaron niveles de bioaccesibilidad de Pb en los rangos esperados y el resto de los compuestos de Pb adicionados presentaron bioaccesibilidades superiores a las esperadas. Por ejemplo, la anglesita ( $PbSO_4$ ) y el carbonato de Pb presentaron bioaccesibilidades de Pb similares a la del acetato de Pb. Resulta interesante que la bioaccesibilidad de Pb en los suelos enriquecidos con piromorfita [ $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ] fue elevada (85%). Se ha considerado que la formación de este tipo de compuestos de Pb es una alternativa viable en el tratamiento de suelos contaminados por este metal ya que, debido a su limitada solubilidad, se considera que su biodisponibilidad es también bastante limitada (Hodson y col., 2000). Sin embargo, se ha reportado que es probable que la baja biodisponibilidad de Pb asociada a estos compuestos se deba a la precipitación de piromorfita al presentarse un ligero incremento del pH en el tracto gastrointestinal tan sólo un poco después de que el Pb y fosfato sean disueltos en las condiciones ácidas del estómago, y no debido a una baja solubilidad de estos compuestos en las condiciones ácidas del jugo gástrico (Zhang y Ryan, 1998; Zhang y Ryan, 1999a; Zhang y Ryan, 1999b). Además, la efectividad de la adición de fosfatos en suelos contaminados en la disminución de la bioaccesibilidad de Pb se ha evaluado utilizando el método PBET, reportándose bioaccesibilidades gástricas de Pb cercanas a 80% en la mayoría de los tratamientos donde se identificó la formación de piromorfita (Hettiarachchi y col., 2001).

Debido a sus semejanzas químicas y cristalinas, se considera que la mimetita  $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$  presenta una solubilidad similar a la de la piromorfita (Clara y Magalhaes, 2001). Entonces, se esperaría que presentaran una bioaccesibilidad gástrica similar, sin embargo, esto no fue observado en los experimentos con suelos enriquecidos con mimetita. Teóricamente, la mimetita es soluble en las condiciones del estomago (Davis y col., 1996), pero no se han reportado datos de bioaccesibilidad o biodisponibilidad de este tipo de minerales, aunque se considera que los arseniatos de Pb ( $\text{PbAsO}_4$ ) contribuyen con una moderada biodisponibilidad de Pb (Ruby y col., 1999). Entonces, los resultados de bioaccesibilidad aquí reportados para la mimetita podrían considerarse relativamente elevados.

En este punto de la discusión es importante señalar que los resultados obtenidos en las muestras de suelo enriquecido indican que las condiciones de la etapa gástrica del método SBRC son suficientemente agresivas para disolver especies de Pb con una baja solubilidad, como sería el caso de la piromorfita. Entonces, considerando que los métodos *in vitro* no simulan los procesos de absorción a través de una membrana biológica, se esperaría que la fracción soluble (bioaccesible) de Pb en las condiciones gástricas, y probablemente de otros metales, sea mayor que la fracción biodisponible (Davis y col., 1996). Sin embargo, una importante sobrestimación de la biodisponibilidad de Pb se esperaría si la absorción de los metales como el Pb sucediera en el intestino delgado, en donde las condiciones de neutralidad reducirían substancialmente la solubilidad de este elemento. En realidad poco se ha estudiado sobre los mecanismos de absorción de Pb en el tracto gastrointestinal humano (ATSDR, 1999), pero se reconoce que ésta ocurre principalmente en el duodeno, que es la sección del intestino en donde ocurre la neutralización del jugo gástrico (Gasser y col., 1996). Entonces, es probable que una importante fracción del Pb disuelto en la etapa gástrica se absorba antes de que la solución intestinal alcance condiciones de neutralidad. Esto indicaría que la biodisponibilidad de Pb estaría controlada por la cinética de disolución de las especies presentes en el suelo más que por la concentración de Pb en equilibrio en la solución gástrica (Gasser y col., 1996).

Con respecto a las especies de Pb identificadas en los suelos contaminados por residuos de mina en el área de estudio, los resultados de las muestras enriquecidas indican que la galena presente en los suelos contribuye con muy poco Pb bioaccesible. En contraste, sus productos de alteración (anglesita y cerusita) contribuirían de manera importante en la

relativamente elevada bioaccesibilidad de Pb encontrada en estos suelos. Por otra parte, la contribución de la mimetita en la elevada bioaccesibilidad de Pb registrada en los suelos impactados por residuos mineros podría ser significativa. Además, otras especies de Pb no consideradas en el estudio de muestras enriquecidas podrían tener una importante participación en la contribución de Pb bioaccesible, como serían los óxidos de Pb-Mn y los arseniatos complejos de Pb-Fe y de Pb-Fe-Cu.

Con respecto a las áreas impactadas por emisiones de las fundiciones de Pb (NC y MF), las principales fases de Pb que contribuirían en la bioaccesibilidad serían los carbonatos y sulfatos no asociados a la alteración de la galena.

En el caso del As, la contribución de las especies que se emplearon para enriquecer las muestras de suelo no contaminado en la biodisponibilidad de este elemento, presentaría un incremento en el orden  $\text{FeAsS} < \text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl} < \text{FeAsO}_4 < \text{NaHAsO}_4$  (Ruby y col., 1999). Así, los resultados de estas pruebas coinciden en la limitada bioaccesibilidad de As que se obtuvo en los suelos enriquecidos con arsenopirita (0.25%) y la elevada bioaccesibilidad registrada para el arseniato de Na (96%). Sin embargo, al igual que lo observado en el caso del Pb, la mimetita contribuyó con un porcentaje de bioaccesibilidad de As mayor al esperado (49%). Al parecer, bajo las condiciones de la solución gástrica simulada la mimetita se disolvió congruentemente, liberando en solución porcentajes similares de As y Pb.

Por otra parte, resulta interesante la bioaccesibilidad obtenida por la adición del arseniato de Fe (promedio=9%), porque coincide con la bioaccesibilidad gástrica obtenida por el método PBET para los suelos contaminados por residuos de mina (rango=1.4-32.1%; promedio=10.7%). Aunque partículas de mimetita fueron identificadas comúnmente en todos los sitios impactados por residuos de mina, la contribución de esta fase mineral no se considera importante debido a que se presentó en menor abundancia con respecto a partículas de arsenopirita alteradas hacia arseniatos de Fe. Sin embargo, en los residuos de mina históricos, la mimetita fue más abundante que la arsenopirita alterada, aunque también se identificaron arseniatos de Fe no asociados a arsenopirita, por lo que se considera que los productos de alteración de la arsenopirita junto con los arseniatos de Fe que precipitaron en la solución intersticial del suelo, son probablemente las principales especies que controlan la bioaccesibilidad de As en estos suelos.

Con respecto al área cercana al sitio donde se ubicó la fundición en Matehuala, se considera que la presencia de As en fases de carbonatos complejos de Pb, es el principal factor que incrementa la bioaccesibilidad de este elemento en estos suelos.

Pocos estudios de suelos enriquecidos con compuestos puros de As o Pb han sido publicados. Una de las principales aportaciones de este tipo de experimentos es que los resultados son relativamente fáciles de interpretar (Gron y Andersen, 2003). Sin embargo, también se debe considerar que es complicado obtener compuestos de estos elementos con propiedades y características químicas similares a los que ocurren en los suelos contaminados (Filippi, 2004). Además, la ausencia de otros metales con mayores afinidades por los iones de complejación o los sitios activos de adsorción, podría derivar condiciones de solubilidad diferentes para el elemento estudiado.

#### **IV.5. Conclusiones**

Una limitada bioaccesibilidad de As (10%) fue registrada en suelos contaminados por residuos de mina, en comparación a los suelos impactados por la fundición que operó en Matehuala (45%). La presencia de arsenopirita alterada a fases secundarias tipo arseniato férrico se consideran las principales fases de As que limitan la bioaccesibilidad de este elemento, de acuerdo a los resultados reportados por las pruebas con suelos enriquecidos. Además, estas fases se presentan en una mayor abundancia con respecto a otras. En el caso de la bioaccesibilidad de As en suelos contaminados por las antiguas emisiones de la fundición de Matehuala, la presencia de arseniatos de Pb complejos, sulfatos y carbonatos complejos de Pb que contienen cantidades de As, se considera la principal causa del incremento de la bioaccesibilidad de As.

La elevada bioaccesibilidad de Pb reportada en suelos impactados por residuos de mina se explicaría por la presencia de sulfatos y carbonatos de este metal, productos de la alteración de galena. Además, se considera que la presencia de mimetita en estos suelos contribuye significativamente en los niveles bioaccesibles de Pb. Los resultados de los suelos enriquecidos sugieren que las condiciones que establece el método SBRC son suficientemente agresivas para disolver estas fases de Pb.

Los resultados de bioaccesibilidad de Cd, Cu y Zn se consideran elevados y no presentaron diferencias importantes con respecto a las diferentes fuentes que causaron la contaminación del suelo. La identificación de las principales fases químicas de estos

metales presentes en los suelos del sitio seguramente aportaría información importante para explicar sus valores de bioaccesibilidad.

#### IV.5. Referencias bibliográficas

- ATSDR. 1992. Public Health Assessment Guidance Manual. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Lewis Publishers, MI.
- ATSDR. 1999a. Toxicological Profile for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- ATSDR. 1999b. Toxicological Profile for Lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- ATSDR. 2004. Toxicological Profile for Copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- ATSDR. 2005. Toxicological Profile for Zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA, USA.
- Basta, N. y Gradwohl, R. 2000. Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *Journal of Soil Contamination*. 9: 149-164.
- Brown, G.E., Foster, A.L. & Ostergren, J.D. 1999. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96: 3388-3395.
- Casteel, S., Evans, T., Turk, J., Basta, N., Weis, C., Henneingsen, G. & Hoffman, E. 2001. Refining the risk assessment of metal-contaminated soils. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 203: 473-474.
- Clara, M. & Magalhães, F. 2002. Arsenic. An environmental problem limited by Solubility. *Pure and Applied Chemistry* 74: 1843-1850.
- Davis, A., Drexler, J.W., Ruby, M.V. & Nicholson, A. 1993. Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana. *Environmental Science & Technology* 27: 1415-1425.
- Davis, A., Ruby, M.V., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, G. & Bergstrom, P.D. 1996. Mineralogic Constraints on the Bioavailability of Arsenic in Smelter-Impacted Soils. *Environmental Science & Technology* 30: 392-399.
- Davis, A., Sherwin, D., Ditmars, R. y Hoenke, K.A. 2001. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environmental Science and Technology*. 35: 2401-2406.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2005. PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 67 p.
- Drever, J.I. 1997. The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments, Prentice Hall, New Jersey. 436 pp.
- Ellickson, K.M., Meeker, R.J., Gallo, M.A., Buckley, B.T. y Liroy, P.J. 2001. Oral Bioavailability of Lead and Arsenic from a NIST Standard Reference Soil Material. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40: 128-135

- Eusden, J.D., Gallagher, L., Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Krzanowski, J.R., Butler, L.C., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Shaw, E.L. y Francis, C.A. 2002. Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailing from Leadville, Colorado. *Waste Management*. 22: 117-135.
- Filippi, M. 2004. Oxidation of the arsenic-rich concentrate at the Přebuz abandoned mine (Erzgebirge Mts., CZ): mineralogical evolution, *science of the Total Environment*. 322: 271-282.
- Freeman, G.B., Johnson, J.D., Killinger, J.M., Liao, S.C., Feder, P.I., Davis, A.O., Ruby, M.V., Chaney, R.L., Lovre, S.C. y Bergstrom, P.D. 1992. Relative bioavailability of lead from mining waste soil in rats. *Fundamental and Applied Toxicology*. 19, 388-398.
- Freeman, G.B., Schoof, R.A., Ruby, M.V., Davis, A.O., Dill, J.A., Liao, S.C., Lapin, C.A. y Bergstrom, P.D. 1995. Bioavailability of arsenic in soil and house dust impacted by smelter activities following oral administration in *Cynomolgus* monkeys, *Fundamentals on Applied Toxicology*, 28: 215-222.
- Gasser, U.G., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Borch, R.S. y Burau, R.G. 1996. Lead release from smelter and mine waste impacted material under simulated gastric condition and relation to speciation. *Environmental Science & Technology*. 30: 761-769.
- Gron, G. y andewrsen L. 2003. Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil. Environmental Project No. 840 2003 Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination. Danish Environmental Protection Agency.
- Goh, K. y Lim, T. 2005. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry*. 20: 229-239.
- Hamel, S.C., Buckley, B. y Lyoy, P.J. 1998. Bioaccessibility of metals in soil for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environmental Science & Technology*. 32: 358-362.
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynki, G.M. y Ransom, M.D. 2001. In situ stabilization of soil lead using phosphate. *Journal of Environmental Quality*. 30: 1214-1221.
- Hodson, M.E., Valsami-Jones, E. y Cotter-Howells, J.D. 2000. Metal phosphates and remediation of contaminated land. En: *Environmental Mineralogy: Microbials Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. Mineralogical Society of Great Britain & Ireland. Londres. 291-311.
- Kelley, M.E., S.E. Brauning, R.A. Schoof, and M.V. Ruby. 2002. Assessing oral bioavailability of metals in soil. Columbus: Battelle Press
- Kientz, K., Jiménez, B.D., Pérez, L. y Rodríguez-Sierra, J. 2003. In Vitro Bioaccessibility of Metals in Soils from a Superfund Site in Puerto Rico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70: 927-934
- Krause, E. y Ettl, V.A. 1989. Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds', *Hydrometallurgy*, 22: 311-337.
- Li, X. y Thornton, I. 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16: 1693-1706.
- Ma, L.Q. y Rao, G.N. 1997. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*. 26: 788-794.
- Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V., Jiménez-Capdeville, M.E. y Díaz-Barriga, F. 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. *Salud Pública de México*. 41: S132-S140.
- Martínez, C.E. y McBride, M.B. 1998. Solubility of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> in Aged Coprecipitates with Amorphous Iron Hydroxides. *Environmental Science & Technology*. 32: 743-748.
- Monroy, F.M. 1993. Biolixiviation-cyanuration de minerais sulfurés aurifères réfractaires en dispositifs de percolation: Comportement des populations de *Thiobacillus ferrooxidans* et

- influence de la minéralogie et des conditions opératoires. *Tesis Doctorado*. Instituto Nacional Politécnico de Lorraine (Nancy, Francia): 237 pag.
- Neuberger, C. y Helz, G.R. 2005. Arsenic(III) carbonate complexing. *Applied Geochemistry*. 20: 1218-1225.
- NRC (National Research Council). 2003. *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications*. National Academies Press: Washington, DC.
- Oomen, A., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Vandewiele, T., Wragg, J., Rompelberg, C., Sips, A., Vanwijnen, J. 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3326–3334.
- Oomen, A.G., Tolls, J., Sips, A.J., Van den Hoop, M.A. 2003a. Lead speciation in artificial human digestive fluid. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*. 44:107-15.
- Oomen, A.G., Rompelberg, C. J. M. Bruil, M. A Dobbe, C. J. G. Pereboom, D. P. K. H. y Sips A. J. A. M. 2003b. Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 281–287
- Oomen, A. G. Rompelberg, C. J. M. Van de Kamp, E. Pereboom, D. P. K. H. De Zwart, L. L. Sips A. J. A. M. 2004. Effect of Bile Type on the Bioaccessibility of Soil Contaminants in an In Vitro Digestion Model *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 46, 183–188
- Razo, S.I. 2002. Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (México). Tesis de Maestría. CIEP-Facultad de Ingeniería, UASLP. San Luis Potosí. 185 pág.
- Rodríguez, D.M. 1996. Evaluación de la biodisponibilidad del arsénico presente en residuos mineros. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Ciencias Químicas, UASLP. San Luis Potosí. 59 pág.
- Rodríguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W. y Pace, L.W. 1999. An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and solid Media. *Environmental Science and Technology*. 33: 642-649.
- Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S. Y Sellstone, C.M. 1996. Estimation of bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science and Technology*. 30: 420-430.
- Ruby, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel., S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin. D. & Chappell, W. 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology* 33: 3697-3705.
- Schroder, J.L., Basta, N.T., Si, J., Casteel, S.W., Evans, T. y Payton, M. 2003. In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable Cd in contaminated soil. *Environmental Science & Technology*. 37: 1365-1370.
- Steele, M.J., Beck, B.D, Murphy, B.L. y Strauss, H.S. 1990. Assessing the Contribution from Lead in Mining Wastes to Blood Lead. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 11: 158-190.
- Yang, J., Barnett, M.O., Jardine, P.M., Basta, N.T. y Casteel, S.W. 2002. Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. *Environmental Science and technology*. 36, 4562-4569.
- Yang, J., Barnett, M.O., Jardine, P.M. y Brook, S.C. 2003. Factors Controlling the Bioaccessibility of Arsenic(V) and Lead(II) in Soil. *Soil and Sediment Contamination*, 12(2):165-179.
- Yáñez, L., García-Nieto, E., Rojas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I. & Díaz-Barriga, F. 2003. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environmental Research* 93: 231-240.

- Wang, Y.M., Chen, T.C., Yeh., K.J., Shue, M.F. 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*. 88: 63-74.
- Wojnar, A., Manecki, M. y Bajda, T. 2005. Bioaccessibility of As(V) and Pb(II) from mimetite. *Speciation of Metals and Metalloids. Goldschmidt Conference Abstracts 2005*. A628.
- Zhang, P. y Ryan, J.A. 1998. Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. *Environmental Science and Technology*. 32: 3318-3324.
- Zhang, P. y Ryan, J.A. 1999a. Transformation of Pb (II) from cerusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. *Environmental Science and Technology*. 33: 625-630.
- Zhang, P. y Ryan, J.A. 1999b. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*. 33: 618-624.

# CAPITULO V

## **Análisis espacial de riesgo para la salud por exposición a suelos contaminados con As y metales pesados en el Distrito Minero Santa María de la Paz (San Luis Potosí, México): Selección de áreas prioritarias de restauración.**

### **V.1. Resumen**

Para identificar las áreas prioritarias de intervención en suelos contaminados se propuso realizar un análisis del riesgo dirigido a la población infantil. Para ello, las muestras de suelo superficial empleadas para la elaboración de mapas de dispersión, fueron consideradas puntos potenciales de exposición y las concentraciones de As y Pb registradas en cada muestra se emplearon para estimar las dosis teóricas de exposición de As, y los niveles de plomo en sangre (PbB), asociados a la ingestión de estas muestras de suelo. Para mejorar la precisión de estas estimaciones, los datos de bioaccesibilidad gástrica obtenidos por el método PBET fueron utilizados para ajustar las concentraciones totales de As y Pb en concentraciones bioaccesibles.

Posteriormente se realizó un análisis geoestadístico de los datos de la estimación de riesgo para generar mapas de riesgo mediante la interpolación de datos en áreas no muestreadas. Estos mapas permitieron definir las áreas de mayor riesgo para las poblaciones infantiles del área, las cuales se consideran prioritarias para su intervención con propósitos de reducir los riesgos.

Las áreas de mayor riesgo por exposición a As y Pb, coincidieron en el área urbana de Villa de la Paz. Además, se identificaron áreas con niveles de riesgo inaceptables en la col. Real de Minas, la comunidad El Nuevo Carmen y en el límite N de Matehuala. También se presentaron riesgos inaceptables en áreas rurales, pero por estar despobladas, no se consideran prioritarias. Caso contrario es el de las áreas conurbanas al N de Matehuala, las cuales se consideran áreas de potencial crecimiento para esta ciudad y entonces, la limpieza de suelos debe ser considerada antes de iniciar trabajos de urbanización.

Los mapas de riesgo representan una oportunidad para mejorar las metodologías de evaluación de riesgo para la salud en la selección de áreas donde la intervención para la reducción de riesgos es prioritaria. Además, facilitan la toma de decisiones mediante la representación gráfica de la variación espacial del riesgo con respecto a la ubicación de las poblaciones potencialmente expuestas.

## **V.2. Introducción**

Serios riesgos para la salud han sido demostrados para la población infantil del área de Villa de la Paz y Matehuala como resultado de su exposición a los medios del ambiente altamente contaminados por As y Pb (Mejía y col., 1999; Yáñez y col., 2003).

Para reducir los riesgos para la salud en este sitio, se ha propuesto implementar un programa de intervención que considere: (1) la restauración de las áreas con residuos mineros y metalúrgicos abandonados; (2) el control de la dispersión de contaminantes desde los depósitos de residuos aún en operación; y (3) el tratamiento de los compartimentos ambientales contaminados (Razo y col., 2004).

El éxito de un programa de reducción del riesgo para la salud en un sitio contaminado depende en gran medida de la adecuada identificación de las rutas de exposición existentes (USEPA, 2000). Esto es, el trayecto que siguen los contaminantes desde su emisión hasta que entra en contacto con la población receptora (Díaz Barriga, 1999). Entonces, la principal estrategia que deberá seguir el plan de intervención es la eliminación de estas rutas.

En el área de estudio se han identificado dos rutas de exposición a As y Pb importantes para la población infantil: la ruta *suelo* y la ruta *polvo doméstico* (Mejía y col., 1999). Aún cuando se ha reportado que la ruta *polvo doméstico* puede contribuir significativamente en la exposición de la población infantil al Pb (Lanphear y col., 1998; Lynch y col., 2000; Tsuji y col., 2005), la eliminación de la ruta de exposición *suelo* debe considerarse estratégicamente de mayor prioridad debido a que este medio es normalmente una importante fuente de polvo doméstico (Succop y col., 1998), de manera que, cualquier intervención en el suelo contaminado repercutiría directamente en la ruta de exposición *polvo doméstico*.

Con respecto a este punto, es importante señalar la posible existencia de otras dos rutas cuya aportación en la exposición de arsénico y metales pesados resulta aún incierta.

La primera de ellas sería la ruta *aire*. No se tienen datos sobre la concentración de arsénico y plomo en este medio. Las elevadas concentraciones de estos dos elementos reportadas en polvo casero serían la principal evidencia de una probable aportación de esta ruta en la exposición de la población a EPT.

La segunda sería la ruta *alimentos*. En el área de estudio existen extensas áreas de cultivo de temporal. Además, las laderas de la sierra El Fraile y el centro del valle de Matehuala son áreas de pastoreo de ganado caprino. Aunado a esto, el agua recolectada en tanques de almacenamiento de agua pluvial, que se encuentra contaminada por As (Razo y col., 2004), es utilizada para el abasto de animales. De esta manera, podrían presentarse dos variantes de la ruta de exposición: alimentos de origen vegetal y alimentos de origen animal. Para el caso de los alimentos de origen animal no se cuenta con algún dato que indique la presencia de arsénico y/o metales pesados en ellos. En cuanto a la exposición por consumo de alimentos vegetales, existe información sobre la concentración de As, Pb y Cd en plantas de maíz cultivadas en áreas contaminadas, indicando que estos elementos se concentran principalmente en las hojas y tallos, y muy poco en los granos (Castro, 1995). Partiendo de estos resultados no se reconocería un riesgo inmediato por consumo humano del maíz que ahí se produce. Sin embargo, otras especies comestibles podrían presentar un caso diferente.

Es preciso aclarar que, aún cuando existe incertidumbre sobre la existencia de otras rutas de exposición, en caso de que éstas pudieran presentarse, la restauración de los depósitos abandonados en el sitio (presas de jales y terreros), la implementación de medidas de control que prevengan la dispersión de contaminantes (eólica y pluvial) desde la presa de jales en operación y la restauración de suelos altamente contaminados, además de permitir eliminar las rutas ya identificadas, *polvo doméstico* y *suelo*, reducirían en gran medida las potenciales rutas *aire* y *alimentos*. Por lo tanto, la restauración de presas de jales y terreros abandonadas, la implementación de medidas de control en la presa de jales en operación y la restauración de suelo contaminado, deben considerarse como las acciones prioritarias para la rehabilitación del sitio.

Aún cuando en el área de estudio se han registrados graves problemas de contaminación de agua por As (Razo y col., 2004), este medio no se considera una ruta importante de exposición a As debido a que la población se abastece de fuentes lejanas a las áreas contaminadas y por tanto, el agua para consumo humano no presenta concentraciones elevadas de As (Díaz-Barriga, 1999).

Así, la remediación de suelos contaminados por As y Pb en el área de estudio se consideró como una etapa elemental del programa de reducción de riesgos para la salud.

Dependiendo de las características del sitio, del volumen de suelo por tratar y del tipo de contaminantes; el tratamiento de suelos contaminados podría demandar enormes cantidades de recursos económicos (USEPA, 2004). Por lo tanto, para que los recursos disponibles sean aplicados correctamente, es de vital importancia identificar las áreas donde la remediación del suelo tenga un mayor impacto en la reducción de los riesgos para la salud (Labieniec y col., 1996).

La Evaluación de Riesgo para la Salud (ERS) ha demostrado ser una herramienta adecuada y aceptada para establecer las áreas contaminadas de mayor prioridad de remediación, es decir, las áreas donde existe el mayor potencial de exposición de la población a los contaminantes (USEPA, 2000).

Para establecer criterios de limpieza de suelos contaminados por As y Pb en sitios mineros, las ERS comúnmente son guiadas por el riesgo cancerígeno en la población adulta potencialmente expuesta a As (Davis y col., 2001; Tannenbaun y col., 2003), ignorando los riesgos para la salud de la población infantil asociados a la exposición a éste u otros elementos tóxicos, como serían por ejemplo, los potenciales efectos neurológicos asociados a la exposición crónica a Pb y As (Brickey, 1995; Calderón y col., 2001). Recientemente se han incrementado las ERS donde la población infantil se considera la población potencialmente vulnerable (Dudka y Miller, 1999; Daston y col., 2004). Por razones fisiológicas y de comportamiento, la población infantil se considera altamente expuesta a suelos contaminados y con una elevada susceptibilidad a los efectos tóxicos de los contaminantes (Amler y col., 2003; Calderón y col., 2003). Entonces, si mediante la ERS se establecen criterios de limpieza para alcanzar condiciones seguras para la salud de esta población, también lo serán para el resto de los individuos expuestos (Dudka y Miller, 1999).

Ante la dificultad de evaluar directamente la exposición a un determinado medio contaminado (suelo, por ejemplo), la ERS se fundamenta en una estimación de la exposición de la población infantil al suelo contaminado, donde comúnmente se asumen factores de exposición (tasa de ingesta de suelo, tiempo de exposición, etc.), que no necesariamente reflejan la situación real para todos los casos (Cohen y col., 2000). Para reducir la incertidumbre de la ERS asociada a estas consideraciones, aún es necesario desarrollar metodologías que permitan establecer factores de exposición específicos para

la población infantil, en función de los grupos de edad, así como de los aspectos socioculturales y étnicos (Landrigan y col., 2004).

Por otra parte, se sabe que en escenarios donde se presentan diferentes fuentes de contaminación y múltiples rutas de exposición, el riesgo para la salud presenta una variación espacial (Tristán y col., 2000; Jarup, 2004). Para determinar esta variación, recientemente se han integrado mapas de riesgo en la ERS (Tristán y col., 2000; Korre y col., 2002; Saisana y col., 2004; Amini y col., 2005; Reis y col., 2005).

La generación de estos mapas permite delimitar las áreas donde la salud humana está en riesgo por la exposición a suelos contaminados (Saisana y col., 2004), ofreciendo las siguientes ventajas: (1) la identificación de áreas de mayor prioridad de investigación, remediación o manejo de riesgo; (2) la identificación de áreas no aptas para determinados usos (residencial, agrícola, de recreación, etc.); y (3) representar el riesgo estimado de manera más comprensible, facilitando así, el proceso de toma de decisiones (Korre y col., 2002; Tristán y col., 2005).

De acuerdo lo anterior, para identificar las áreas prioritarias de remediación de suelos contaminados del Distrito Minero Santa María de la Paz se realizó un análisis del riesgo para la salud que representan los niveles de As y Pb registrados en suelo, considerando a la población infantil como la población de mayor riesgo. La metodología que se aplicó en este estudio para definir las áreas de mayor riesgo se complementó con la creación de mapas que delimitan las áreas de mayor riesgo por exposición a suelo contaminado con As y Pb.

### **V.3. Metodología**

Se estimó el riesgo para la salud asociado a la ingestión de suelos contaminados de las áreas Villa de la Paz (VP), col. Real de Minas (CRM), la comunidad El Nuevo Carmen (NC), el área rural al W de Matehuala (AR-1), el área conurbana al N de Matehuala impactada por jales (MJ), el área presuntamente impactadas por la fundición en Matehuala (MF) y el área rural del ejido Carbonera (AR-2). Estas áreas se delimitaron considerando las diferencias en bioaccesibilidad de As y Pb encontradas en muestras de suelo superficial procedentes de las mismas. Así, las muestras de suelo para la estimación del riesgo de cada sitio, se seleccionaron asumiendo que presentarían niveles de bioaccesibilidad semejantes. La **Figura V.1** presenta la ubicación de los puntos de

muestreo de suelo superficial según fueron clasificados como representativas de cada área.

Como se observa en la **Figura V.1**, las muestras seleccionadas para cada sitio incluyen aquellas de áreas urbanas y rurales. Aunque el objetivo de este trabajo es determinar las áreas que prioritariamente requerirían ser remediadas para eliminar riesgos para la salud, (lo cual implica que deberían ser áreas pobladas), en la selección de las áreas de mayor prioridad no se hizo distinción entre los suelos urbanos y rurales, considerando que, como consecuencia de procesos erosivos de los suelos contaminados, podría presentarse la migración de los contaminantes desde las áreas rurales hacia las áreas urbanas. Además, los terrenos conurbanos de Matehuala se consideran potenciales áreas de crecimiento urbano de esta ciudad. Sin embargo, como se discutirá más adelante, no puede darse la misma interpretación al riesgo encontrado en las áreas rurales que el estimado para las áreas urbanas.

Para determinar el riesgo para la salud de la población infantil asociado a la ingestión de suelo contaminado, se utilizó la metodología propuesta por Díaz-Barriga (1999) para identificar y evaluar el riesgo para la salud en sitios contaminados y que ha sido avalada por la Organización Panamericana de la Salud. A continuación se describe el procedimiento seguido para estimar el riesgo por exposición a As y Pb en suelos contaminados.

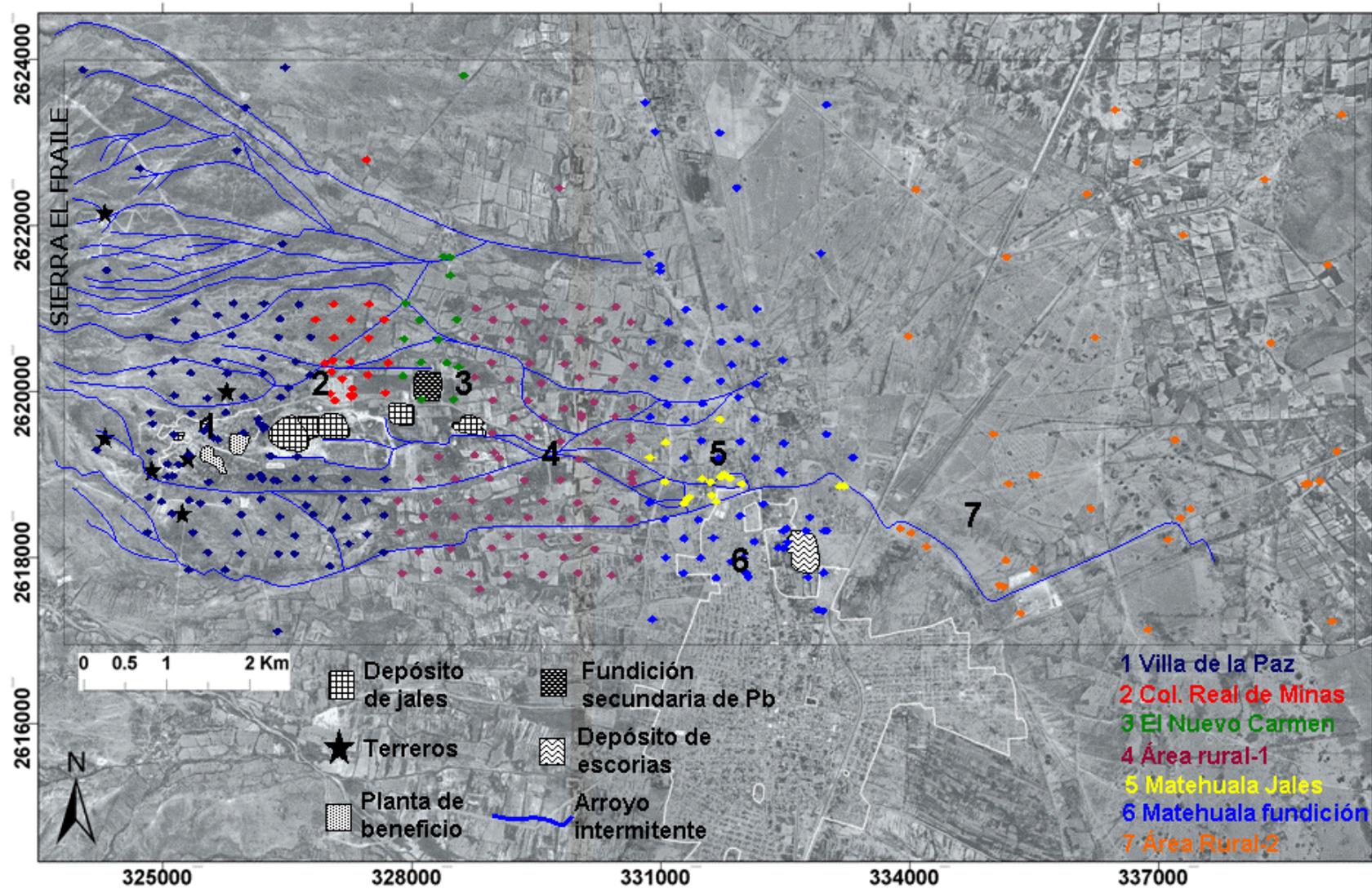


Figura V.1. Clasificación de puntos de muestreo de suelo superficial empleados en la identificación de áreas prioritarias de remediación de suelo.

### V.3.1. Riesgo para la salud por exposición a suelos contaminados por As

El primer paso consistió en estimar la dosis de exposición de arsénico que sería absorbida por un niño cuando ingiere una determinada cantidad de suelo. Esta dosis se calcula mediante la siguiente fórmula matemática:

$$Dosis(mg / kg / día) = \frac{Conc(mg / kg) \times TI(mg/día) \times 1 \times 10^{-6} kg / mg * FE * FB}{PC(kg)} \quad (1)$$

Donde:

*Dosis* = Dosis de exposición de arsénico

*Conc* = Concentración de As en suelo

*TI* = Tasa de ingestión diaria de suelo = 200 mg/día (USEPA, 2000a)

*PC* = Peso corporal = 25 kg (niños de 6 a 9 años)

*FE* = Factor de exposición = 6 horas diarias de lunes a viernes y 8 horas fines de semana =  $46/168 = 0.27$

*FB* = Fracción bioaccesible gástrica de As (Capítulo IV)

La dosis de exposición fue calculada para cada una de las muestras de suelo superficial, y se utilizó la bioaccesibilidad gástrica de As promedio que reportaron las muestras procedentes de cada área analizadas por el método PBET. Se consideró una edad de 6 a 9 años para la población infantil expuesta, debido a que se ha reportado que los niños de estas edades realizan actividades fuera de sus hogares durante más tiempo que otros grupos de edades menores o mayores (Cohen y col., 2000). Sin embargo, debido a la carencia de información sobre el patrón de las actividades al aire libre que regularmente realizan los niños de esta edad en el área de estudio, se asumió un valor de 46 horas/semana para el factor de exposición.

Una vez estimadas las dosis de exposición, se procedió a compararlas contra una dosis de referencia (*RfD*) definida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ( $3 \times 10^{-3}$  mg/Kg/día), la cual está asociada a lesiones dérmicas (hiperpigmentación y queratosis) por exposición crónica a As (USEPA, 1998). La *RfD* de As es una dosis de seguridad en la cual no debe observarse el efecto señalado (Díaz-Barriga, 1999). El As es un cancerígeno reconocido (ATSDR, 2000), sin embargo, en este análisis no se consideró el riesgo cancerígeno debido a que la población infantil fue seleccionada como la de mayor riesgo.

La relación de la dosis estimada entre la *RfD* (dosis estimada/*RfD*) se conoce como Cociente de Riesgo (CR), pero, debido a que no representa la probabilidad de que el efecto ocurra, debe considerarse sólo como una relación exposición/efecto que establece cuantitativamente la existencia de un potencial riesgo inaceptable cuando  $CR > 1$  (Tannenbaun y col., 2003). En el caso del As, se considera que el riesgo es significativo cuando la dosis estimada es tres veces mayor que la *RfD* (Díaz-Barriga, 1999). Esto debido a que cuando se estableció la *RfD*, se aplicó un factor de incertidumbre igual a 3, es decir, la dosis a la cual se observó el efecto fue dividido entre 3 para establecer la *RfD* actual (USEPA, 1998).

### V.3.2. Riesgo para la salud por exposición a suelos contaminados por Pb

Para el caso del Pb, la estimación del riesgo para la salud se realizó mediante un modelo biocinético de la exposición a plomo en suelo de niños de 5 a 6 años, utilizando el programa IEUBKwin 1.0 (Syracuse Research Corporation-USEPA, EU). Este modelo permite estimar la concentración de plomo en sangre a partir de la exposición combinada a este metal en diferentes medios (aire, agua, suelo, polvo, alimentos, etc.), considerando a los pulmones y al tracto gastrointestinal como módulos de absorción y aplicando modelos biocinéticos de distribución y eliminación de Pb que simulan el organismo de niños de 6 meses a 7 años (USEPA, 2002b).

Este modelo fue alimentado con las concentraciones de Pb de cada muestra de suelo superficial. Además, debido a que el modelo requiere de información adicional sobre otros medios a los que la población infantil podría estar potencialmente expuesta, se consideraron los siguientes parámetros:

- Concentración de Pb en aire en exteriores =  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Tiempo de exposición al aire libre = 6 horas/día
- Ingesta de Pb por dieta =  $9.3 \mu\text{g}/\text{día}$
- Consumo promedio de agua = 1L/día
- Concentración de Pb en agua =  $4 \mu\text{g}/\text{L}$
- Factor de ingestión suelo/polvo (porcentaje de suelo que contribuye) = 66%
- Ingesta total de suelo y polvo = 0.2 g/día

Debido a la carencia de datos específicos para el área de estudio, esta información fue obtenida de estudios de exposición a Pb en la población infantil de un sitio contaminado por una industria metalúrgica en la ciudad de San Luis Potosí (Batres y col., 1995; Yáñez

y col., 1997). Debido a que las características climáticas y socioculturales de la población de ese sitio son similares a las de Villa de la Paz y Matehuala, se considera que el tiempo de exposición, la ingesta de Pb por dieta, el consumo promedio de agua y el factor de ingestión suelo/polvo, son semejantes en ambos sitios. Por otra parte, el valor utilizado para la concentración de Pb en aire, corresponde al valor más bajo que se registró en el sitio metalúrgico de San Luis Potosí. Es importante señalar que en el caso de Villa de la Paz la concentración promedio de Pb en aire podría ser mayor a este valor si se considera que la dispersión eólica de jales es una importante ruta de dispersión As y Pb (Capítulo II). Sin embargo, la absorción de Pb a través de la vía inhalatoria es bastante limitada (Lanphear y col., 1998) por lo que el modelo IEUBK atribuye una mayor exposición a la ingestión de polvo y suelo (USEPA, 2002b). Por lo tanto, se considera que la concentración de Pb en aire que se utilizó no influyó significativamente en los resultados.

Es importante señalar que los resultados derivados del estudio de donde se obtuvieron los parámetros de exposición carentes para el área de Villa de la Paz y Matehuala indican que una tasa de ingesta de suelo de 350 mg/día resultó ser la mejor aproximación para modelar los niveles de PbB para la población del sitio contaminado por la industria metalúrgica. Sin embargo, en este estudio se decidió utilizar una tasa de ingesta de suelo de 200 mg/día después de comparar los resultados de la estimación de PbB con el modelo IEUBK empleando ambas tasas de ingesta contra los resultados de un monitoreo biológico efectuado en la población infantil de Villa de la Paz y Matehuala (Díaz-Barriga, 1999). Así, los resultados obtenidos al emplear una tasa de ingesta de suelo de 200 mg/kg coincidieron mejor con los niveles de PbB reportados por el monitoreo biológico. En el **Anexo IV** se presenta un cuadro resumen de esta comparación.

Esta tasa de ingesta es el valor recomendado por la USEPA (2000) y se considera representativa para el 95% de la población infantil de ese país. No existe una evidencia más contundente que la comparación que se realizó en este trabajo para determinar cual tasa de ingesta es más adecuada para emplear en el análisis de riesgo para la salud por exposición a As y Pb en el área de Villa de la Paz y Matehuala. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados de esta comparación, también se decidió utilizar la tasa de ingesta recomendada por la USEPA para estimar las dosis de exposición de As.

Una ventaja del modelo IEUBK es su flexibilidad para ejecutarse utilizando diferentes valores de biodisponibilidad de Pb en el suelo. Así, el modelo fue ajustado empleando las

bioaccesibilidades gástricas promedio de cada área estudiada. A pesar que la USEPA no acepta oficialmente el uso de datos de bioaccesibilidad como una estimación de la biodisponibilidad en el modelo IEUBK (USEPA, 1999), en este trabajo se consideró factible utilizar la bioaccesibilidad gástrica de Pb, considerando que el proyecto de Norma Oficial Mexicana para la remediación de suelos contaminados por metales pesados incluye ajustes en los criterios de limpieza de Pb en suelos en función de la bioaccesibilidad de este metal (DOF, 2005).

Para estimar el riesgo para la salud por exposición a Pb, los valores de PbB estimados mediante el modelo IEUBK se compararon contra un valor de referencia de 10 µg/dL. Esta concentración de PbB se establece en la Norma Oficial Mexicana NOM-SSA1-199-2000 como el nivel máximo en niños, adolescentes y mujeres embarazadas, a partir del cual se requiere ejecutar acciones para abatir los niveles de PbB por debajo de esta concentración (DOF, 2002). Niveles de PbB ligeramente superiores a 10 µg/dL (10-15 µg/dL) se han asociado con disminuciones del coeficiente intelectual, de la estatura y de la capacidad auditiva en niños (ATSDR, 1999).

### V.3.3. Mapas de riesgo para la salud

Para determinar la variación espacial del riesgo para la salud asociado a la exposición a suelos contaminados por As y Pb, se generaron mapas a partir de los índices de riesgo para As y de las concentraciones de PbB estimadas por el modelo IEUBK, correspondientes a cada muestra de suelo superficial (350), y aplicando el método geoestadístico *kriging*. El procedimiento aplicado fue similar al reportado en el Capítulo II de este procedimiento. En el **Anexo V** se presentan los valores de CR por exposición a As estimados y los niveles de PbB modelados con el programa IEUBK, que fueron obtenidos para cada muestra de suelo que se emplearon para generar los mapas de riesgo.

Además, empleando una versión probabilística del método *kriging*, se generaron mapas de probabilidad de riesgo. En este método, las variables originales (cocientes de riesgo para As y niveles de PbB estimadas por el modelo IEUBK) son transformadas en indicadores con respecto a un valor límite establecido arbitrariamente. La transformación de las variables originales se establecieron de acuerdo al siguiente criterio (Amini y col., 2005):

$$I(x_i; Z_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } Z(x_i) \geq Z_k \\ 0 & \text{si } Z(x_i) < Z_k \end{cases} \quad (2)$$

Donde  $Z(x_i)$  representa el CR para As o el nivel de PbB en el punto  $x_i$ , y  $Z_k$  es el valor límite establecido, que para el caso de As se generaron mapas considerando valores de CR superiores a 1 (máximo CR aceptable), 2 y 3 (CR significativo); y para el Pb se crearon mapas aplicando valores límite de 5, 10 (valor mínimo de intervención en la NOM-199-SSA1-2000) y 20  $\mu\text{g/dL}$ . Enseguida, el objetivo del modelo fue estimar la función de distribución acumulada,  $F$ , en un punto sin datos de concentración  $x_0$ , dados los indicadores  $I(x_i; Z_k)$  de los puntos de muestreo  $x_i$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F(x_0; Z_k/(n)) = \text{prob}\{ Z(x_0) \leq Z_k/(n) \} \quad (3)$$

Donde  $(n)$  representa número de puntos de muestreo alrededor de  $x_0$ . Así, el método *kriging* genera un estimado de  $F$  para cada valor límite que se establezca, mediante la combinación lineal de  $n$  indicadores vecinos, de acuerdo a la siguiente formula (Goovaerts, 1997):

$$F(x_0; Z_k/(n)) = \sum_{i=1}^n \lambda_i(Z_k) I\{x_i; Z_k\} \quad (4)$$

Donde  $\lambda_i(Z_k)$  es el factor de ponderación en el valor límite  $Z_k$  para el punto  $i$ . Finalmente, para resolver el sistema de ecuaciones, se requiere conocer la estructura espacial de la variable, la cual es descrita por un variograma. El semivariograma de los datos transformados en indicadores es estimada y modelada a partir de los datos experimentales mediante:

$$\gamma(h; Z_k) = \frac{1}{2 N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{I(x_i; Z_k) - I(x_i + h; Z_k)\}^2 \quad (5)$$

Donde  $\gamma(h; Z_k)$  es la semivarianza de  $N$  indicadores separados por la distancia  $h$ . De esta manera, el indicador de una variable puede considerarse como la probabilidad de exceder el valor límite establecido. Así, la estimación del indicador de la variables en puntos no muestreados produce mapas de probabilidad (Reis y col., 2005).

Para generar el mapa de probabilidad de riesgo por exposición a As, el valor límite establecido fue 1. Entonces, el mapa generado representa la probabilidad de que se presente una dosis estimada de As de igual magnitud que la *RfD*. En el caso del Pb, se estableció un valor límite igual a 10, lo cual significa que en el mapa se mostrará la

probabilidad de que se presenten niveles de PbB de 10 µg/dL, asociados a la exposición a suelo contaminado con Pb.

#### **V.4. Discusión de resultados**

Antes de iniciar la discusión de la estimación del riesgo para la salud por exposición a As y Pb, es importante señalar que también se estimó el riesgo asociado a la presencia de Cd, Cu y Zn. Para esto se aplicó el mismo procedimiento y los mismos criterios utilizados para estimar la dosis teórica de As. Los resultados demostraron que las dosis mínima, promedio y máxima estimadas para cada uno de estos metales fueron menores que sus correspondientes dosis de referencia ( $CR < 1$ ) y no se incluyeron en esta discusión por considerarse que no influyen en la selección de áreas prioritarias de remediación para la reducción de riesgos para la salud. Sin embargo, como se verá más adelante, la presencia de estos metales en los suelos del área de estudio no fue ignorada por completo. Un resumen de los resultados del análisis de riesgo para Cd, Cu y Zn se presenta en el **Anexo VI**.

A continuación se presentan los resultados de la estimación de riesgos asociados a la exposición de As y Pb. Cabe señalar que estos resultados sólo fueron analizados para evaluar su utilidad en el establecimiento de criterios de limpieza e identificación de las áreas de mayor prioridad de remediación, y no para demostrar la existencia de riesgos para la salud en el sitio.

En las **Tablas V.1** y **V.2** se presenta un resumen de las estimaciones del riesgo por exposición a As y Pb, respectivamente. Para fines de comparación entre las diferentes áreas, se presentan las dosis estimadas y los cocientes de riesgo obtenidos para las concentraciones mínima, máxima y promedio de As registradas en cada sitio. Para el caso del Pb, se muestran los niveles de PbB y el porcentaje de niños que presentarían concentraciones de  $PbB > 10$  µg/dL, estimados por el modelo IEUBK a partir de las concentraciones mínima, máxima y promedio de cada área.

En la **Tabla V.1** es posible observar que la *RfD* sólo es claramente superada por la dosis promedio estimada en el área al N de Matehuala que se encuentra impactada por jales (MJ). Para el resto de las áreas, las dosis promedio son muy cercanas o incluso menores a la *RfD*. Es importante señalar que los CR promedio registrados en las áreas pobladas de Villa de la Paz (VP), la col. Real de Minas (CRM) y Matehuala (MF) fueron bajos

considerando la elevada exposición a As que se ha reportado para estas áreas de acuerdo a los niveles de AsU registrados en la población infantil (Díaz-Barriga, 1999; Mejía y col., 1999; Yáñez y col., 2003). Sin embargo, a partir de estos CR no se puede concluir que el riesgo para la salud de la población infantil en las diferentes áreas incluidas en este estudio sea aceptable.

Recordando que el objetivo del análisis de riesgo que se realizó en este estudio fue la identificación de las áreas con mayor prioridad de remediación, además de las muestras de suelo de áreas urbanas, se consideraron muestras de suelo procedentes de áreas rurales distantes de los centros de población, por lo tanto, no todas las muestras de suelo que fueron incluidas en este análisis son representativas del escenario donde los niños se encuentran expuestos. Además, en este estudio no se consideran otras potenciales rutas de exposición, como sería el polvo doméstico, el cual podría contribuir significativamente con un incremento de los niveles de AsU en los niños.

La comparación de los *CR* obtenidos para cada área indica diferencias muy pequeñas, que no permiten definir la prioridad de remediación de una área sobre otras. Sin embargo, cuando se consideran las concentraciones máximas de As, el *CR* se incrementa considerablemente. Obviamente, este incremento se debe a las elevadas concentraciones de As que se registraron en algunos puntos de muestreo de cada área. Las concentraciones más elevadas representarían puntos de máxima exposición, y aunque no necesariamente son representativas del riesgo global de cada área, sugieren que el máximo riesgo en las áreas impactadas por residuos de mina VP y AR-1, es similar a la que podría presentarse en el área MF.

A partir de la **Ecuación 1**, se calculó la concentración de As que generaba una dosis de igual magnitud a la *RfD*. Esta concentración se denominó *umbral de riesgo*, debido a que representa la concentración máxima donde el riesgo podría considerarse como aceptable bajo las condiciones de exposición asumidas en este trabajo. Así, las concentraciones de As que representan el umbral de riesgo para cada área varían entre 310 y 2773 mg/kg, y sus diferencias dependen completamente de la bioaccesibilidad de As que se presenta en cada caso, ya que fue la única variable que se modificó durante su cálculo.

**Tabla V.1.** Dosis estimadas y cocientes de riesgo (CR) por ingestión de suelo contaminado con As para las diferentes áreas consideradas en el análisis de riesgo para la salud de la población infantil

Área <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad gástrica (%) <sup>2</sup>	Concentración de As (mg/kg)			Dosis estimada (mg/kg/día)			CR (dosis estimada/RfD) <sup>3</sup>			Umbral de riesgo (mg/kg) <sup>4</sup>	% de muestras > umbral de riesgo <sup>5</sup>
		Mínima	Promedio	Máxima	Mínima	Promedio	Máxima	Mínima	Promedio	Máxima		
VP	12	38	1191	11930	0.01	0.30	3.04	0.03	1.01	10.14	1175	26
CRM	5	229	948	3074	0.03	0.10	0.34	0.08	0.35	1.13	2733	5
NC	10	81	323	833	0.02	0.07	0.17	0.06	0.22	0.58	1451	0
AR-1	11	50	878	14923	0.01	0.20	3.38	0.04	0.66	11.28	1326	9
MJ	8	556	3996	9822	0.10	0.73	1.80	0.34	2.45	6.01	1636	76
MF	45	27	310	3218	0.03	0.30	3.11	0.09	1.00	10.38	310	20
AR-2	16	7	406	5653	0.00	0.14	2.01	0.01	0.48	6.72	840	14
Todo el sitio	18	7	939	14923	0.00	0.38	5.96	0.01	1.25	19.88	751	27

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados promedio obtenidos por el método PBET y presentados en el Capítulo IV.

<sup>3</sup> Dosis de referencia=3x10<sup>-3</sup> mg/kg/día (lesiones dérmicas)

<sup>4</sup> Concentración de As que aporta una dosis de igual valor que la RfD (CR=1) bajo las condiciones de exposición asumidas en este trabajo

<sup>5</sup> Porcentaje de muestras que superan la concentración de As donde CR=1.

**Tabla V.2.** Niveles de PbB y porcentaje de niños con niveles de PbB>10 µg/dL estimados con el modelo IEUBK para la población infantil expuesta a Pb por ingestión de suelo contaminado.

Área <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad gástrica (%) <sup>2</sup>	Concentración de Pb (mg/kg)			PbB estimado (µg/dL)			% de población>10 µg/dL <sup>3</sup>			Umbral de riesgo (mg/kg) <sup>4</sup>	% de muestras > umbral de riesgo <sup>5</sup>
		Mínima	Promedio	Máxima	Mínima	Promedio	Máxima	Mínima	Promedio	Máxima		
VP	45	50	630	4320	3	11	38	0	58	100	550	32
CRM	56	135	252	684	5	7	13	4	19	73	455	5
NC	62	47	527	3357	3	12	38	0	63	100	420	40
AR-1	34	74	366	2370	3	6	23	0	18	96	690	13
MJ	47	267	1395	6429	6	20	48	16	92	100	525	88
MF	64	43	447	4760	3	15	62	1	80	100	410	28
AR-2	47	27	474	1800	3	13	30	0	69	99	525	37
Todo el sitio	50	27	518	6429	3	10	63	0	52	100	500	30

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados promedio obtenidos por el método PBET y presentados en el Capítulo IV.

<sup>3</sup> Valor de intervención (NOM-SSA1-199-2000)

<sup>4</sup> Concentración de Pb que genera PbB=10 µg/dL en el modelo IEUBK bajo las condiciones de exposición asumidas en este trabajo

<sup>5</sup> Porcentaje de muestras que superan la concentración de Pb donde PbB=10 µg/dL

Es importante aclarar que el umbral riesgo no necesariamente coincidiría con el nivel de limpieza requerido para cada área, debido a que aún restaría por esclarecer importantes incertidumbres relacionadas a los parámetros empleados para definir el escenario de exposición que se consideró en este trabajo, por ejemplo: la tasa de ingesta de suelo diario (200 mg/día) y el factor de exposición (0.27).

Con respecto a la participación de la bioaccesibilidad en el incremento de los umbrales de riesgo, hay dos aspectos que deben resaltarse, ambos en relación a la importancia de considerar a la biodisponibilidad de los contaminantes en la toma de decisiones durante la intervención de los sitios contaminados. El primero es la influencia de la bioaccesibilidad en la ERS, comprobando que al presentarse una limitada bioaccesibilidad de As, podría obtenerse un importante incremento en las concentraciones que representan un riesgo (Kelley y col., 2002). Por otra parte, se aprecia la importancia de considerar la variabilidad de la bioaccesibilidad, aún en áreas relativamente pequeñas, como resultado de la presencia de diferentes fases químicas portadoras del metal que se derivaron de fuentes distintas (Tristán y col., 2000). Así, por ejemplo, si en este análisis de riesgo para la selección de las áreas prioritarias, se hubiese decidido evaluar el sitio de manera global, el umbral de riesgo para As, sería aproximadamente 750 mg/kg, el cual es significativamente menor que el calculado para otras áreas (particularmente aquellas impactadas por residuos de mina). La misma influencia de la bioaccesibilidad que se observa en el umbral de riesgo seguramente se presentará en la determinación de los niveles de limpieza. Esto implicaría que innecesariamente se remediaron suelos impactados por residuos mineros; mientras que en el caso de las áreas impactadas por emisiones de la fundición en Matehuala (MF), no se aseguraría la disminución del riesgo a niveles aceptables.

Es interesante notar que las concentraciones de umbral de riesgo estimadas para las áreas impactadas por residuos de mina (840-2773 mg/kg) son bastante elevadas con respecto al valor guía establecido en el Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (22 mg/kg). Las concentraciones de referencia de As y metales pesados que se emitieron en el proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 corresponden a los mismos valores empleados como criterios de remediación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) aplicables para la Región 9. Entonces, aún cuando pudieran presentarse algunas similitudes entre los escenarios de contaminación de suelo para ese país y los de

nuestro país, la aplicación de criterios preestablecidos de estas características podría ocasionar que se tomen decisiones incorrectas, y seguramente costosas, sobre la limpieza de suelos contaminados.

Contrariamente al caso del As, es posible distinguir algunas diferencias importantes entre los niveles de PbB estimados para cada área y entre los respectivos porcentajes de la población infantil que presentarían concentraciones superiores al valor de intervención. Debido a que la diferencia de bioaccesibilidad de Pb entre los sitios no es tan importante como en el caso del As, la variación de los niveles de PbB estimados presenta una mayor influencia por la concentración de Pb en los suelos. Entonces, se esperaría que aquellas áreas en donde se registraron mayores niveles de contaminación de suelos por Pb, sean las áreas de mayor exposición a este metal, y consecuentemente las de mayor riesgo.

El umbral de riesgo por Pb se estimó con el modelo IEUBK. En este caso, el modelo se alimentó con los mismos factores de exposición empleados para estimar los niveles de PbB para cada área y se procedió a variar la concentración de Pb en suelo hasta obtener  $PbB = 10 \mu g/dL$ . Entonces, la concentración de Pb que se indica como umbral de riesgo, es aquella a la cual se asocia un nivel de PbB de igual magnitud que el valor de intervención.

Las concentraciones que representan el umbral de riesgo por exposición a Pb para cada sitio, son muy parecidas entre si y no son muy diferentes de 400 mg/kg, que es el valor guía de que establece el Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2005). Por lo tanto, podría considerarse adecuado aplicar este criterio para la limpieza de áreas que requieren ser remediadas para eliminar el riesgo para la salud por exposición a Pb. Pero, considerando las extensas áreas donde se podrían presentar concentraciones de Pb superiores a este valor (**Figura II.3**), la remediación de suelo estrictamente apegada a este criterio de limpieza se volvería poco factible desde el punto de vista técnico y económico. Por tal razón, la selección de áreas prioritarias considerando los criterios que aquí se proponen, se convierte en un punto clave para la toma de decisiones correctas para reducir los riesgos en el sitio asociados a la exposición de suelos contaminados por Pb.

La metodología de evaluación de riesgo aplicada en esta etapa ha demostrado ser apropiada para identificar y valorar los riesgos para la salud en sitios contaminados (Díaz-Barriga, 1999; Mejía y col., 1999). Sin embargo, cuando se pretende aplicar en la identificación de las áreas que requieren ser remediadas prioritariamente para alcanzar

niveles de riesgo aceptables, el análisis de la información resulta complicado y los resultados podrían ser poco comprensibles y poco contundentes. Esto motivó que la metodología empleada se complementará mediante la generación de mapas que describieran la variación espacial de los riesgos por exposición a As y Pb. Cabe señalar que esto sólo fue posible debido a que en este estudio se contaba con un número significativo de muestras de suelo cubriendo una extensa área del sitio. La metodología de riesgo utilizada no recomienda que se realice un muestreo de suelo tan detallado, debido a los costos adicionales que esto representaría. Para compensar la baja representatividad del limitado número de muestras de suelo que se emplea en esta metodología, se incluye el análisis de biomarcadores de exposición en la población afectada (PbB y AsU, por ejemplo) lo cual permite valorar con mayor precisión los riesgos para la salud, en comparación con las estimaciones que se utilizaron en este estudio.

Para generar los mapas de riesgo, se estimó el *CR* por exposición a As y la concentración de PbB para cada una de las muestras empleadas en la generación de mapas de dispersión (Capítulo II). Contando con un total de 350 estimaciones de *CR* para As y de PbB en puntos georeferenciados, se procedió a generar los mapas empleando los métodos geostatísticos *kriging* y *kriging probabilístico*.

Aplicando el método *kriging* ordinario, se generaron mapas similares a los de isoconcentración presentados en el Capítulo II, pero en esta ocasión, los mapas delimitan áreas dependiendo del riesgo para la salud que representa la exposición a suelos contaminados por As o Pb.

Además, con una versión probabilística del método *kriging* se generaron mapas en donde se delimitan áreas dependiendo de la probabilidad de que los parámetros analizados superen un valor arbitrario. En el caso del As se construyeron tres mapas en donde, respectivamente, se representan la probabilidad de exceder valores de *CR* de 1, 2 y 3. Para el caso del Pb, también se construyeron tres mapas en donde los límites establecidos fueron niveles de PbB de 5, 10 y 20 µg/dL, respectivamente.

Los parámetros considerados para la creación de los mapas de riesgo de As y Pb se presentan en las **Tablas V.3 y V.4**, respectivamente, así como los errores derivados de la interpolación de datos en puntos no muestreados.

**Tabla V.3.** Parámetros considerados en el análisis geoestadístico de los datos de Cociente de Riesgo por As de 350 muestras de suelo superficial y errores de interpolación estimados.

Método kriging	Criterio límite (CR)	Modelo	Clases de distancias	No. Mínimo de Vecinos considerados	EM	EEM	RCME
Ordinario	-	Exponencial	200	8	0.02	1.31	1.06
Probabilístico	1	Exponencial	200	8	0.02	0.33	1.10
Probabilístico	2	Exponencial	200	8	0.02	0.27	0.97
Probabilístico	3	Exponencial	200	8	0.01	0.27	0.89

**Tabla V.4.** Parámetros considerados en el análisis geoestadístico de los datos de estimación de PbB de 350 muestras de suelo superficial y errores de interpolación estimados.

Método kriging	Criterio límite (PbB)	Modelo	Clases de distancias	No. Mínimo de Vecinos considerados	EM	EEM	RCME
Ordinario	-	Esférico	200	10	0.04	4.96	1.02
Probabilístico	5	Esférico	200	10	-0.004	0.34	1.08
Probabilístico	10	Esférico	200	10	0.02	0.35	0.98
Probabilístico	20	Esférico	200	10	0.01	0.26	0.99

Recordando sobre la estimación del error de la interpolación que realiza el método kriging para generar mapas, el Error Medio (EM) es el promedio de las diferencias observadas entre los valores estimados y los reales para los puntos de muestreo y debería ser cercano a cero, mientras que el Error Estándar Medio (EEM) representa la varianza de la interpolación y debe ser el valor más pequeño posible, y que la Raíz del Cuadrado Medio del Error (RCME) debe ser igual a la unidad (Webster y Oliver, 2001), es posible observar que los resultados de la interpolación para generar los mapas de riesgo para As y Pb tanto por el método kriging ordinario como por el probabilístico fueron aceptables.

Para lograr una mejor interpretación de los mapas de riesgo, primero se dibujaron los puntos de muestreo sobre las ortofotos digitales que sirvieron de base para estos mapas, resaltando aquellos en donde el CR representa los niveles de riesgo más elevados. En la **Figura V.2** se presenta entonces, la ubicación de los puntos de muestreo empleados para la creación de mapas de riesgo para As, clasificados dependiendo del CR obtenido para cada uno. Así, es posible advertir que la máxima dosis estimada es once veces más elevada que la *RfD* ( $CR=11$ ), aunque sólo un pequeño número de puntos de muestreo presentaron valores de *CR* en el rango 5-11. Cuando el rango de *CR* disminuye, se

observa un incremento en el número de puntos de muestreo que representan valores de *CR* mayores a 3 y 1, pero la mayoría de las muestras analizadas se asocian a *CR* menor a 1. Es interesante notar que las muestras que presentan niveles de *CR* no aceptables ( $CR > 1$ ) o que representan un riesgo significativo ( $CR > 3$ ) provienen de las áreas cercanas a las fuentes de contaminación en Villa de la Paz y Matehuala y de las áreas rurales impactadas por el arrastre de jales a través del arroyo La Paz. Entonces, a partir de este esquema se esperaría que éstas áreas resultaran ser las de mayor riesgo en la interpolación.

La **Figura V.3** presenta el mapa de riesgo por exposición a As creado por el método *kriging ordinario*. En este mapa, las áreas delimitadas deben interpretarse como aquellas en donde la fracción bioaccesible de As en el suelo representa una dosis de exposición menor ( $CR < 1$ ) o mayor ( $CR > 3$ , por ejemplo) que la *RfD* para niños de 6 a 9 años.

Bajo las condiciones de exposición asumidas en este análisis de riesgo, las áreas delimitadas en este mapa son aquellas donde pudiera ocurrir una exposición a niveles inaceptables de As, y por lo tanto, deberían considerarse las áreas de intervención prioritaria para lograr la reducción de riesgos asociados a la ingestión de suelo por la población infantil, considerando que el nivel de prioridad incrementa conforme se observa un aumento en el nivel de *CR* observado. Sin embargo, además del riesgo para la salud que se estima, la prioridad de las áreas dependerá de otros factores asociados al riesgo. El primero sería la presencia de poblaciones potencialmente expuestas. Así, los suelos de las áreas urbanas de Villa de la Paz, la col. Real de Minas y Matehuala, deben considerarse prioritarias sobre las áreas no pobladas. Los siguientes factores serían el futuro uso de suelo en las áreas de alta exposición y la potencial migración de los suelos contaminados desde áreas rurales hacía las urbanas, de tal manera que la siguiente prioridad sería considerar la remediación de los terrenos conurbanos de Villa de la Paz y de Matehuala y de las áreas rurales al W y E de esta misma ciudad.

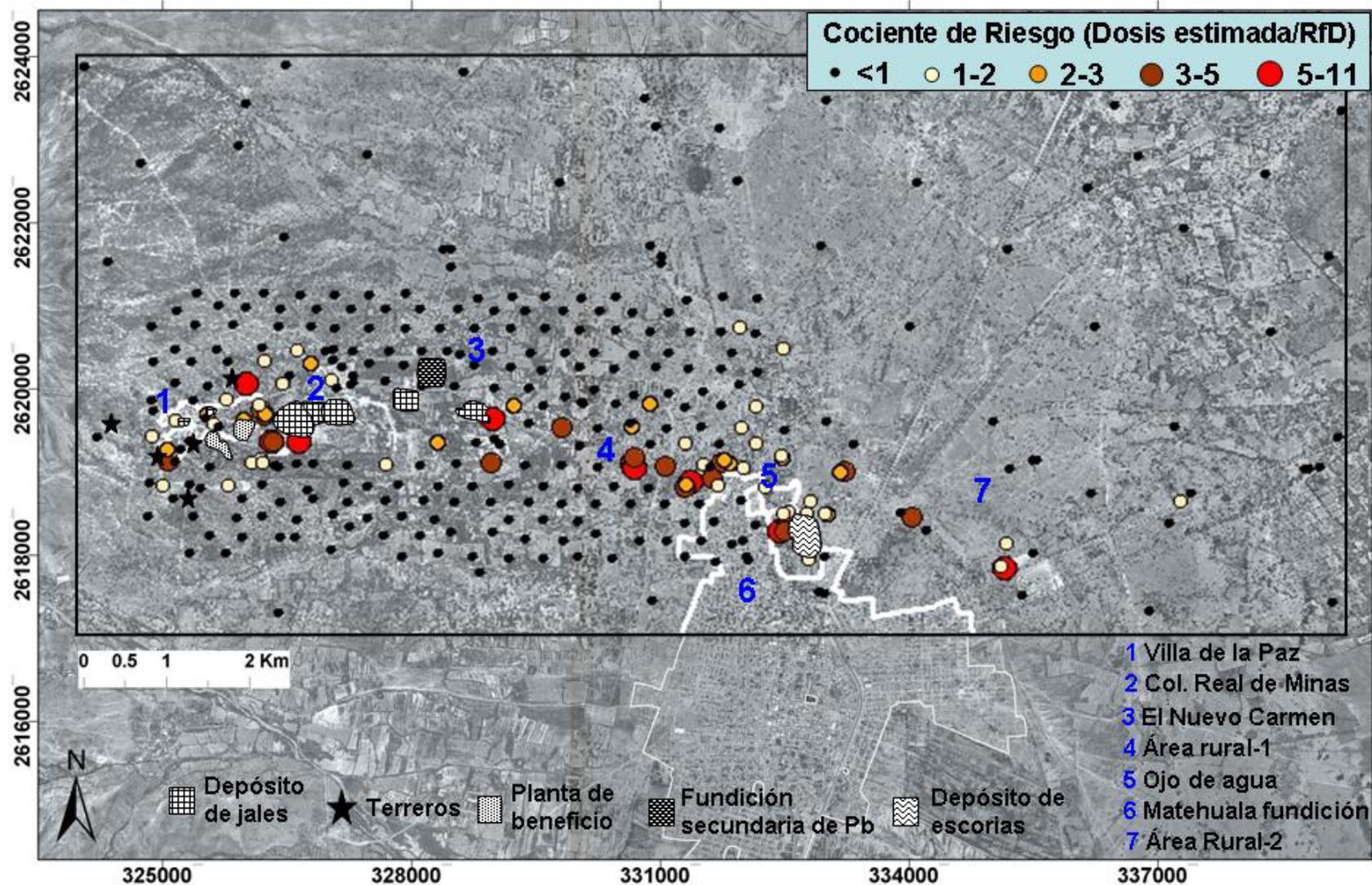


Figura V.2. Localización de puntos de muestreo clasificados de acuerdo al CR asociado por exposición a arsénico.

Es importante resaltar que las áreas en donde la remediación de suelos contaminados por As se considera prioritaria, son mucho menos extensas que las áreas donde se presentan elevadas concentraciones de As, por ejemplo concentraciones mayores de 1000 mg/kg (**Figura II.3**). Esto soportaría la importancia de realizar la priorización de las áreas de intervención en base a un análisis del riesgo para la salud y no a través de la aplicación de criterios basados en valores guía no específicos para las características del sitio. En el caso del As, la limitada bioaccesibilidad que se registró en los suelos contaminados por residuos de mina sería, sin duda, el principal factor que explicaría la importante reducción de las áreas de intervención con respecto al área total impactada.

La distribución espacial de las áreas que presentan niveles inaceptables de exposición a As, fue también representada mediante mapas de probabilidad (**Figuras V.4 a V.6**). En este caso, las áreas fueron delimitadas de acuerdo a la probabilidad de superar un nivel de *CR* predeterminado (1, 2 y 3). El método de interpolación empleado en este caso (*kriging probabilístico*) presenta la ventaja de ser una técnica no-paramétrica, esto es, no requiere que las variables presenten una distribución normal (Goovaerts, 1997; Webster y Oliver, 2000). Además, la expresión del riesgo en términos de probabilidad puede ser más comprensible y facilitar la toma de decisiones (Williams y Paustenbach, 2002).

Es posible observar que las áreas delimitadas en estos mapas son muy similares a las generadas con el método *kriging ordinario*, y por lo tanto, se mantendrían las mismas prioridades para la remediación de suelo si se considerará un valor de  $CR > 1$  como criterio de intervención. Sin embargo, cuando el límite de *CR* establecido para generar el mapa de riesgo se incremento a 2 y 3 (**Figuras V.5 y V.6**, respectivamente) se observó una disminución en la probabilidad de superar estos límites. Así, la máxima probabilidad de que se superará un  $CR=2$  es 0.75, mientras que para un  $CR=3$  la probabilidad disminuye hasta 0.5. Pero, las áreas que presentan las mayores probabilidades de presentar *CR* mayores a 1, 2 y 3, coinciden en cuanto a ubicación y extensión. De esta manera, las extensión de suelo por remediar podrían reducirse si se decidiera intervenir sólo en aquellas áreas donde existieran probabilidades medias y altas de presentarse riesgos para la salud inaceptables o significativos (50% de probabilidad de presentarse  $CR > 1$ , por ejemplo).

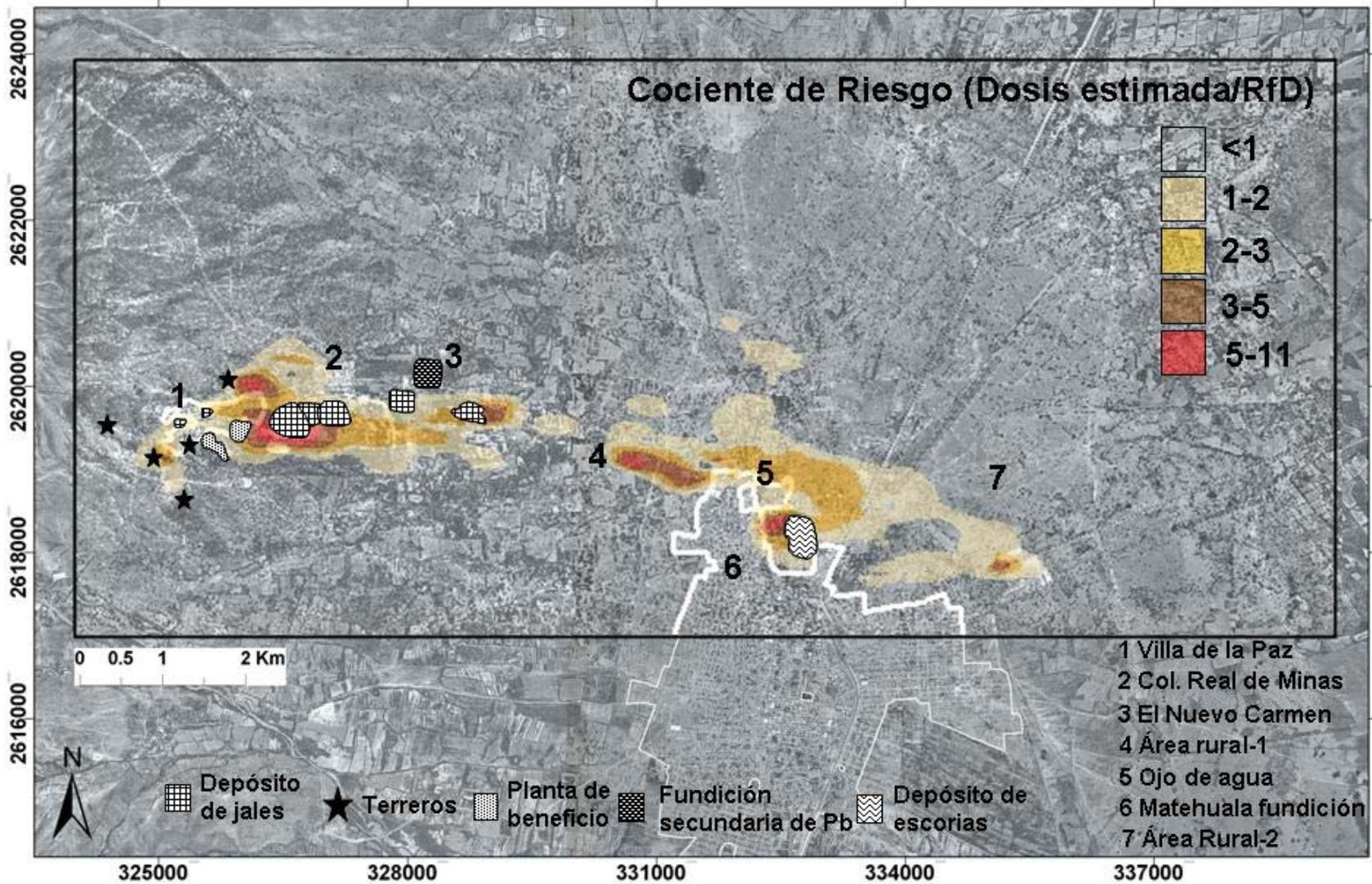


Figura V.3. Mapa de cociente de riesgo para As generado por el método geoestadístico *kriging* ordinario.

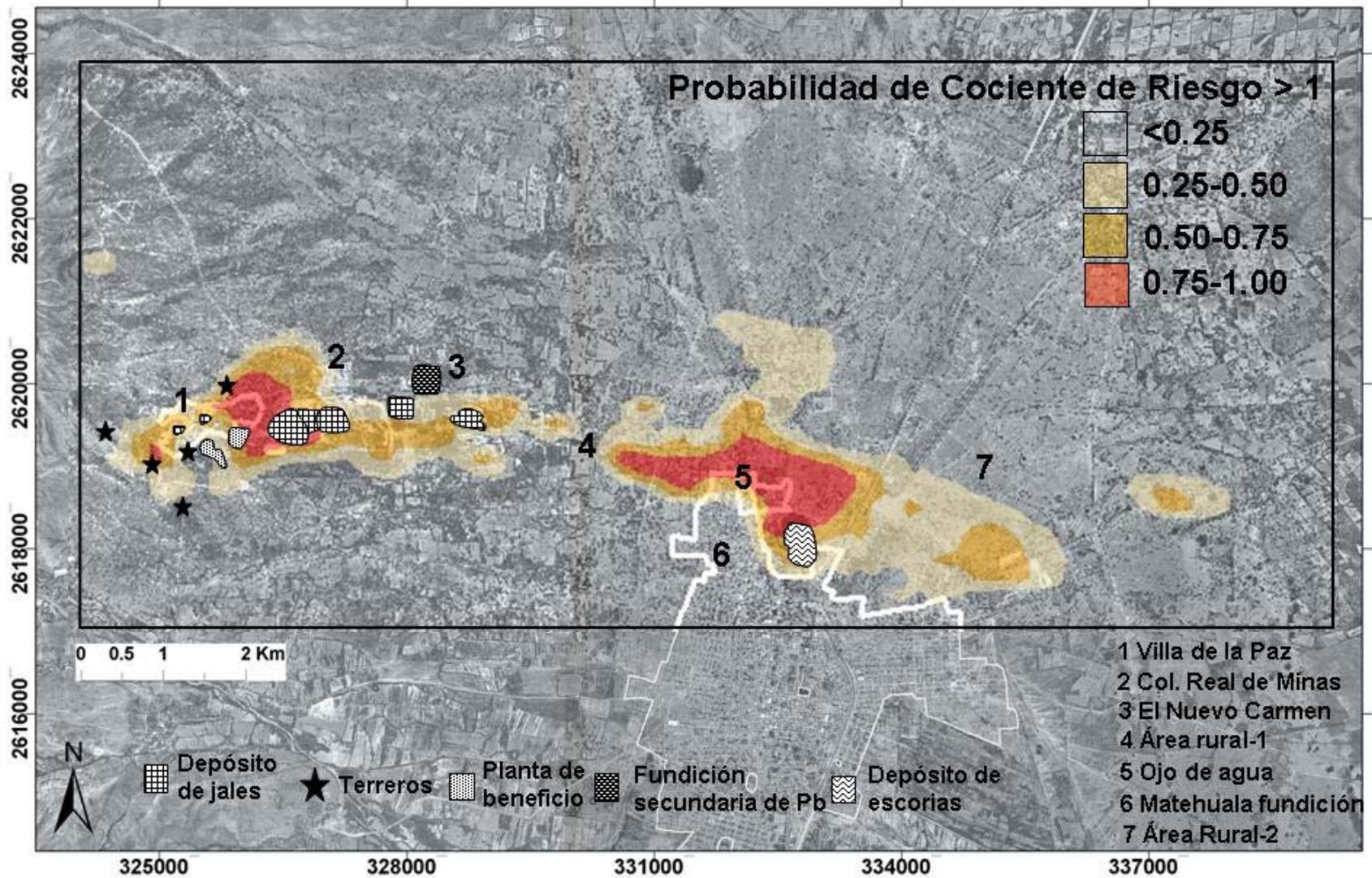


Figura V.4. Mapa de probabilidad de presentarse  $CR > 1$  por exposición a arsénico generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico.

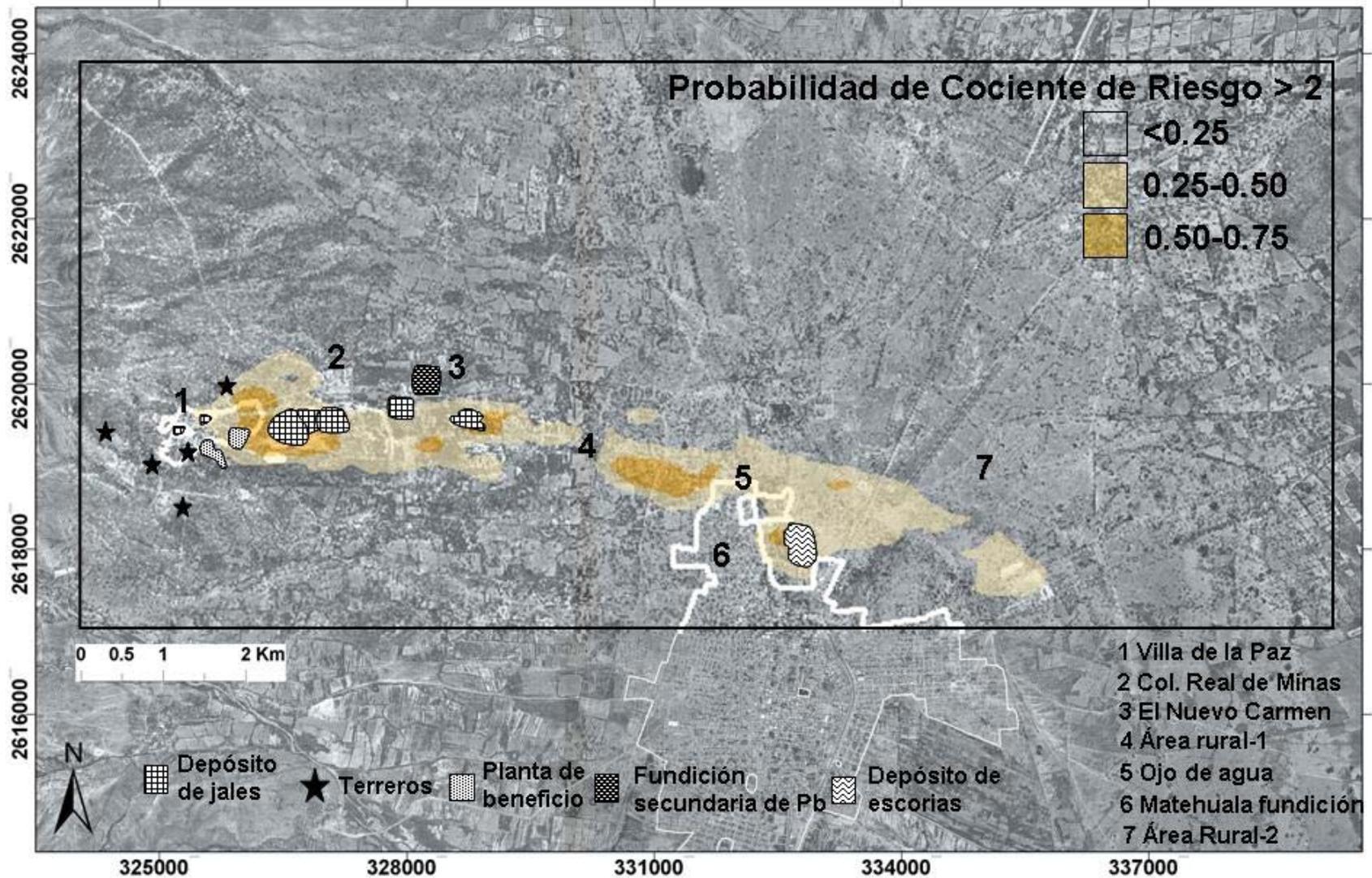


Figura V.5. Mapa de probabilidad de presentarse  $CR > 2$  por exposición a arsénico generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico.

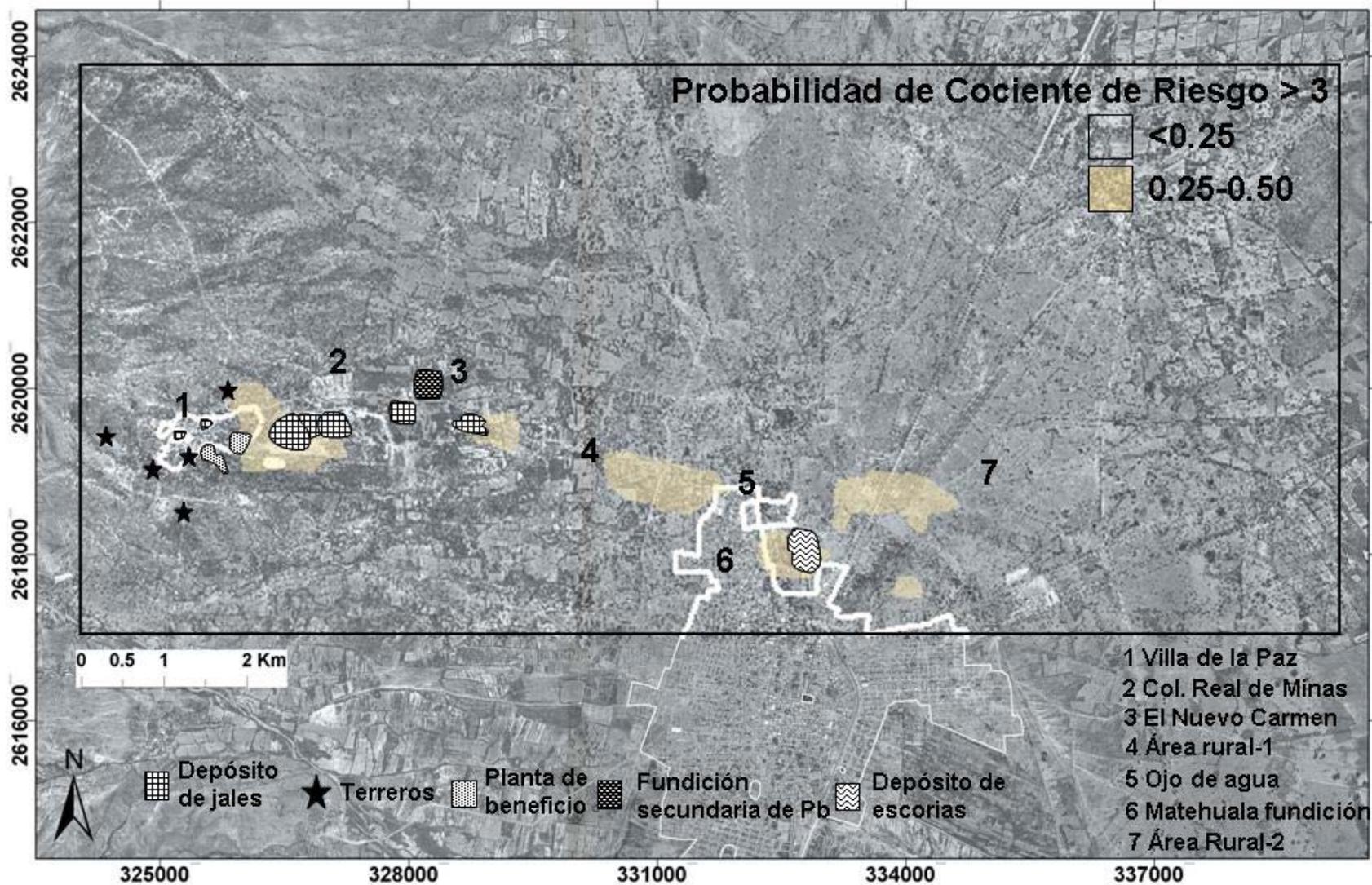


Figura V.6. Mapa de probabilidad de presentarse  $CR > 3$  por exposición a arsénico generado por el método geostatístico *kriging* probabilístico.

La **Figura V.7** presenta la ubicación de los puntos de muestreo empleados para la creación de mapas de riesgo por exposición a Pb, los cuales fueron clasificados dependiendo del PbB obtenido para cada uno con el modelo IEUBK. A diferencia del caso del As, es posible observar que los puntos de muestreo en donde se estimaron niveles de PbB superiores al criterio de intervención (10  $\mu\text{g}/\text{dL}$ ) presentan una mayor dispersión sobre el área de estudio, aunque las muestras que presentaron los mayores niveles de PbB provienen de las áreas cercanas a las fuentes de contaminación y de las áreas impactadas por el arrastre de residuos mineros a través del arroyo La Paz, tal como se observó en el caso del As.

La **Figuras V.8** presenta el mapa de riesgo referente a Pb obtenido por el método *kriging ordinario*. En este caso, las áreas se delimitan de acuerdo al nivel de PbB que se esperaría en niños de 5 a 6 años bajo las condiciones de exposición por ingestión de suelo establecidas en el modelo IEUBK. Aplicando los mismos criterios de priorización que para el As, las áreas urbanas donde podrían presentarse niveles de PbB > 10  $\mu\text{g}/\text{dL}$  son consideradas de mayor riesgo para la población infantil y, por tanto, las de mayor prioridad de remediación. El área urbana de Villa de la Paz y la comunidad El Nuevo Carmen son las localidades donde se presentan importantes extensiones de suelo que provocarían un incremento de los niveles de PbB de la población infantil por encima del valor de intervención. Además, también es importante considerar a la col. Real de Minas y Matehuala, aún cuando sólo se presentan pequeñas extensiones de suelo que representan un riesgo inaceptable. La siguiente prioridad serían las áreas conurbanas de Villa de la Paz y Matehuala, y enseguida las áreas rurales al W, N y E de Matehuala.

Los mapas de probabilidad de riesgo por exposición a Pb se presentan de la **Figura V.9** a la **Figura V.11**, en donde se observa que cuando se aplicó un límite de PbB= 5  $\mu\text{g}/\text{dL}$  (**Figura V.9**), el área con probabilidad superior a 0.25 coincide con aquella delimitada con el mismo valor de PbB en el mapa generado por el método *kriging ordinario*. Este criterio empleado es inferior al valor de intervención, sin embargo, estudios recientes han que aún a estos bajos niveles de PbB, pueden presentarse efectos adversos en la población infantil (Lanphear y col., 2000).

Cuando se aplicó un nivel de PbB=10  $\mu\text{g}/\text{dL}$  como criterio límite para generar el mapa de probabilidad se observó una disminución en la extensión de las áreas de riesgo, pero la probabilidad de que se presenten estos niveles de PbB se mantuvo elevada (0.5-1.0). Además, se advierte que no hay diferencias importantes con respecto al mapa de riesgo

creado con el método *kringing ordinario* (**Figura V.8**). Por lo tanto, el orden de prioridad propuesto anteriormente para cada área, se mantendría igual. Sin embargo, cuando el límite de PbB se incrementó a 20 µg/dL, se observó una disminución en la probabilidad de que se presentaran niveles de PbB superiores a este valor (máxima probabilidad de 0.55) pero las áreas de mayor probabilidad coinciden con aquellas obtenidas para un nivel de 10 µg/dL.

De acuerdo a los mapas de riesgo de As y Pb, el poblado de Villa de la Paz es el área de máxima prioridad para la remediación de suelos contaminados. Esto coincide con los estudios epidemiológicos que se han realizado en las poblaciones infantiles de Villa de la Paz, la col., Real de Minas y Matehuala, los cuales indican que los niños de Villa de la Paz se encuentran más expuestos a As y Pb en comparación con los niños de las otras áreas pobladas. Entonces, es posible concluir que los mapas de riesgo que se incluyeron en la metodología de estimación del riesgo, fueron capaces de predecir acertadamente las áreas de mayor prioridad en base al riesgo para la salud. Más aún, no sólo se identificaron éstas áreas, sino que además, presentan una estimación de la extensión de suelo en donde se requeriría intervenir para reducir los riesgos para la salud. Esta información es esencial para el diseño del programa de intervención para lograr una adecuada inversión de los recursos destinados para evaluar las opciones tecnológicas de limpieza, o bien, para llevar a cabo la remediación de los suelos.

Por otra parte, para tomar las decisiones correctas en la intervención del sitio, es necesario que se consideren las incertidumbres de la metodología empleada para seleccionar las áreas prioritarias para evitar que los resultados sean malinterpretados (Williams y Pasteunbach, 2002).

Debido a la falta de información específica para el área de estudio, en las estimaciones de las dosis teóricas de As y de los niveles de PbB, se asumieron factores de exposición que no necesariamente semejan a los que presentan en el área de estudio. De esta manera, las principales incertidumbres que presentarían los resultados, son atribuibles al empleo de factores no específicos para el sitio.

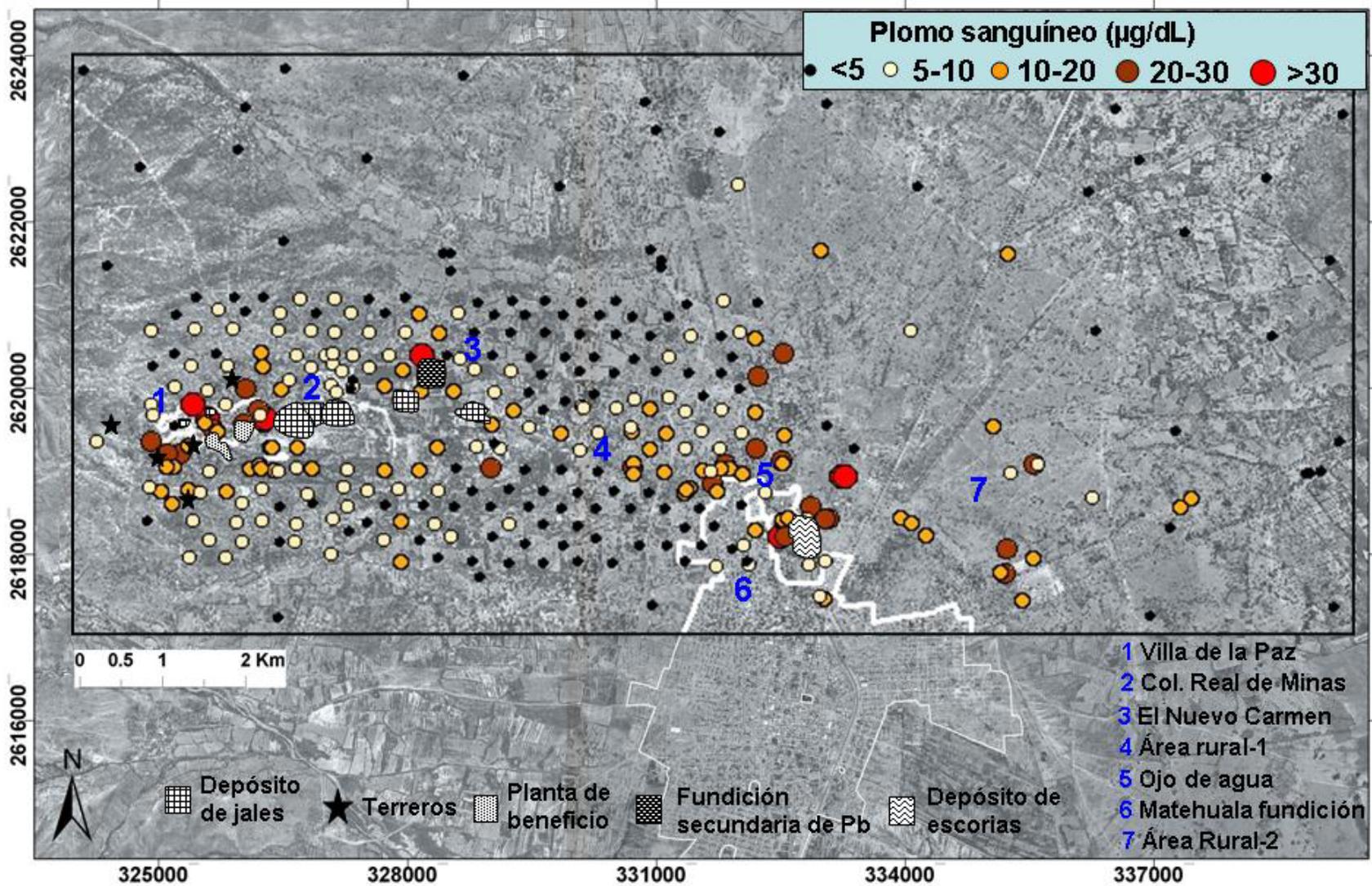


Figura V.7. Localización de puntos de muestreo clasificados de acuerdo al PbB asociado por exposición a plomo.

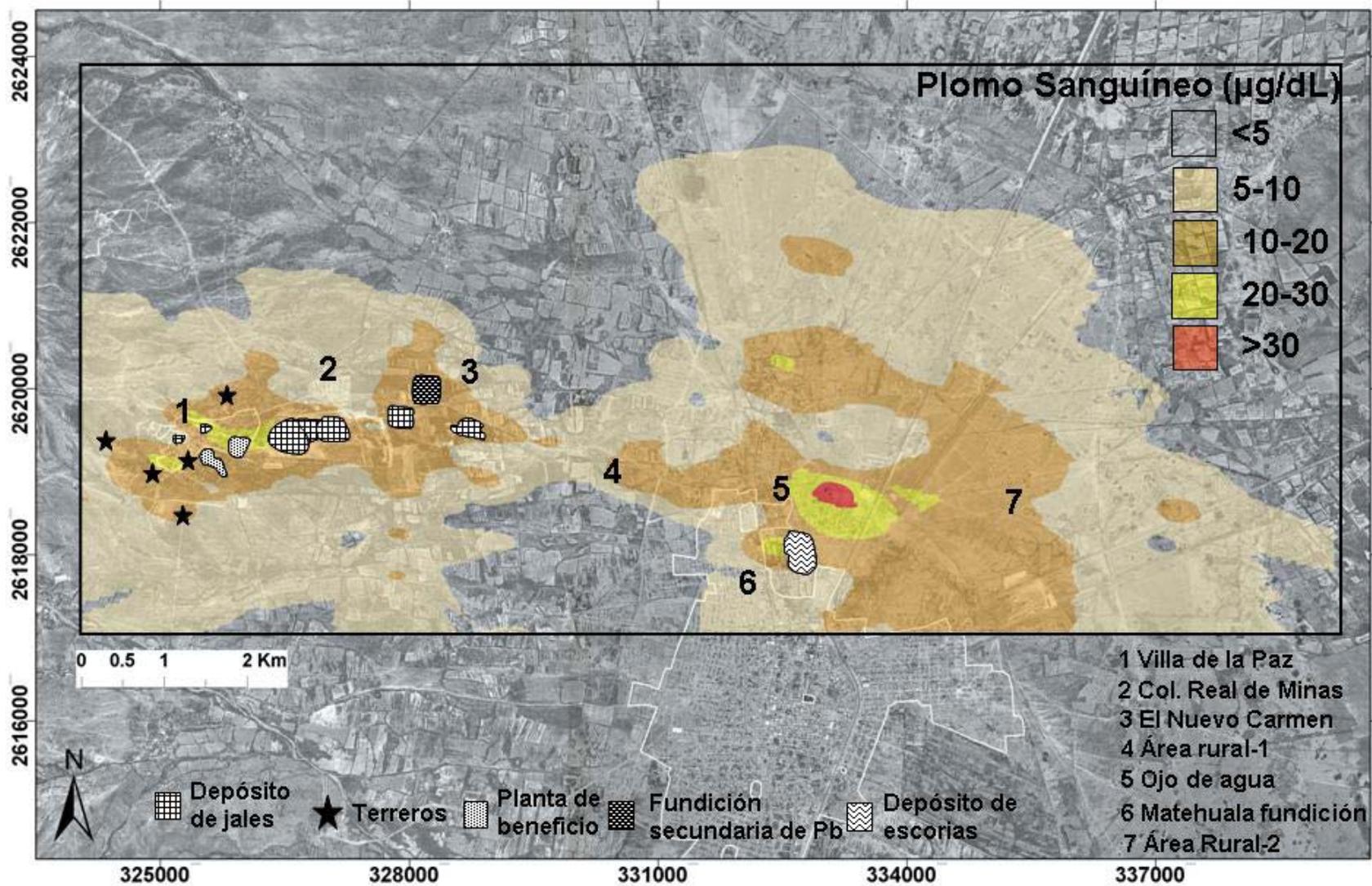


Figura V.8. Mapa de niveles de PbB generado por el método geostatístico *kriging* ordinario.

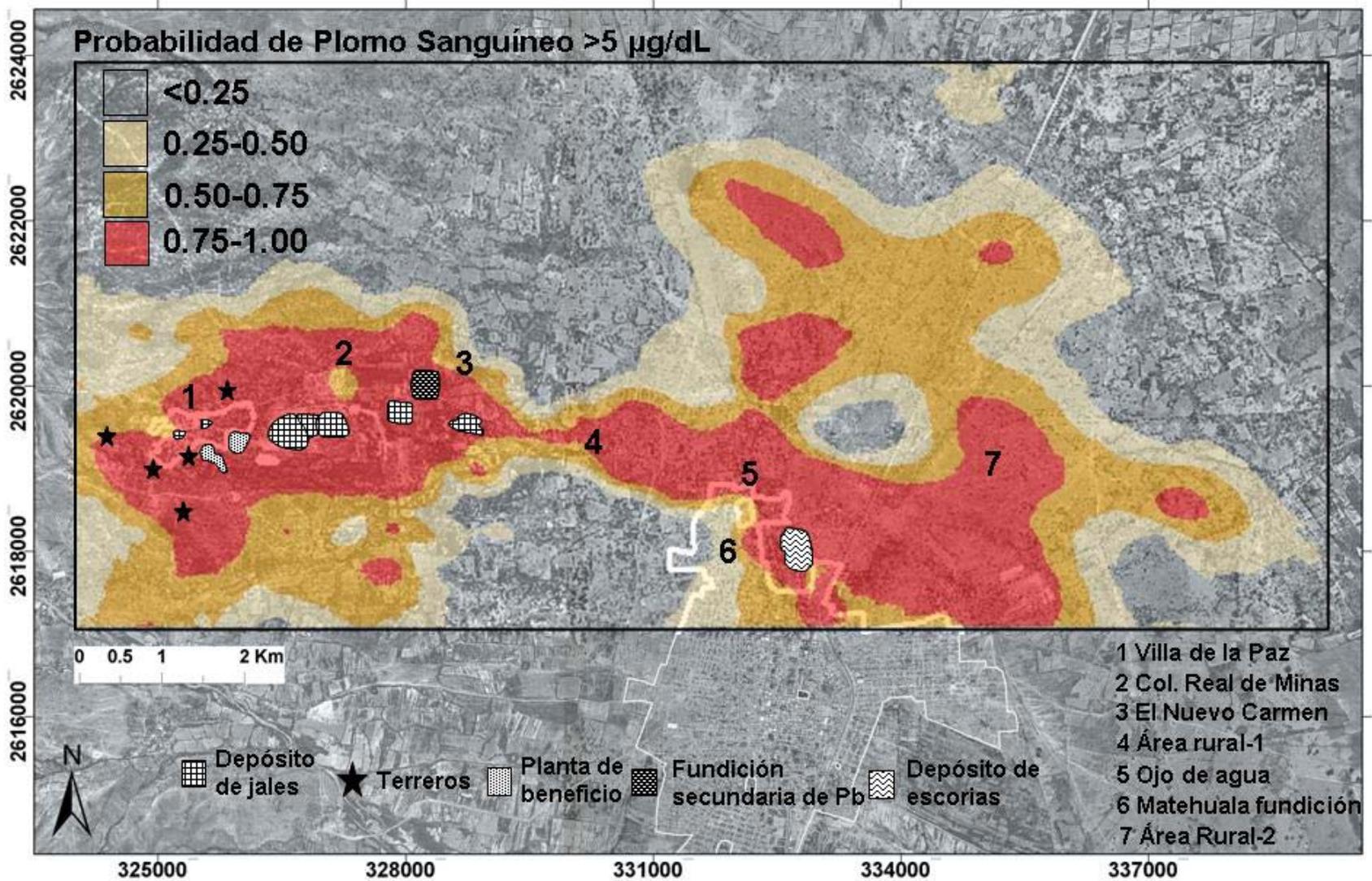


Figura V.9. Mapa de probabilidad de presentarse niveles de PbB>5 µg/dL generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico.

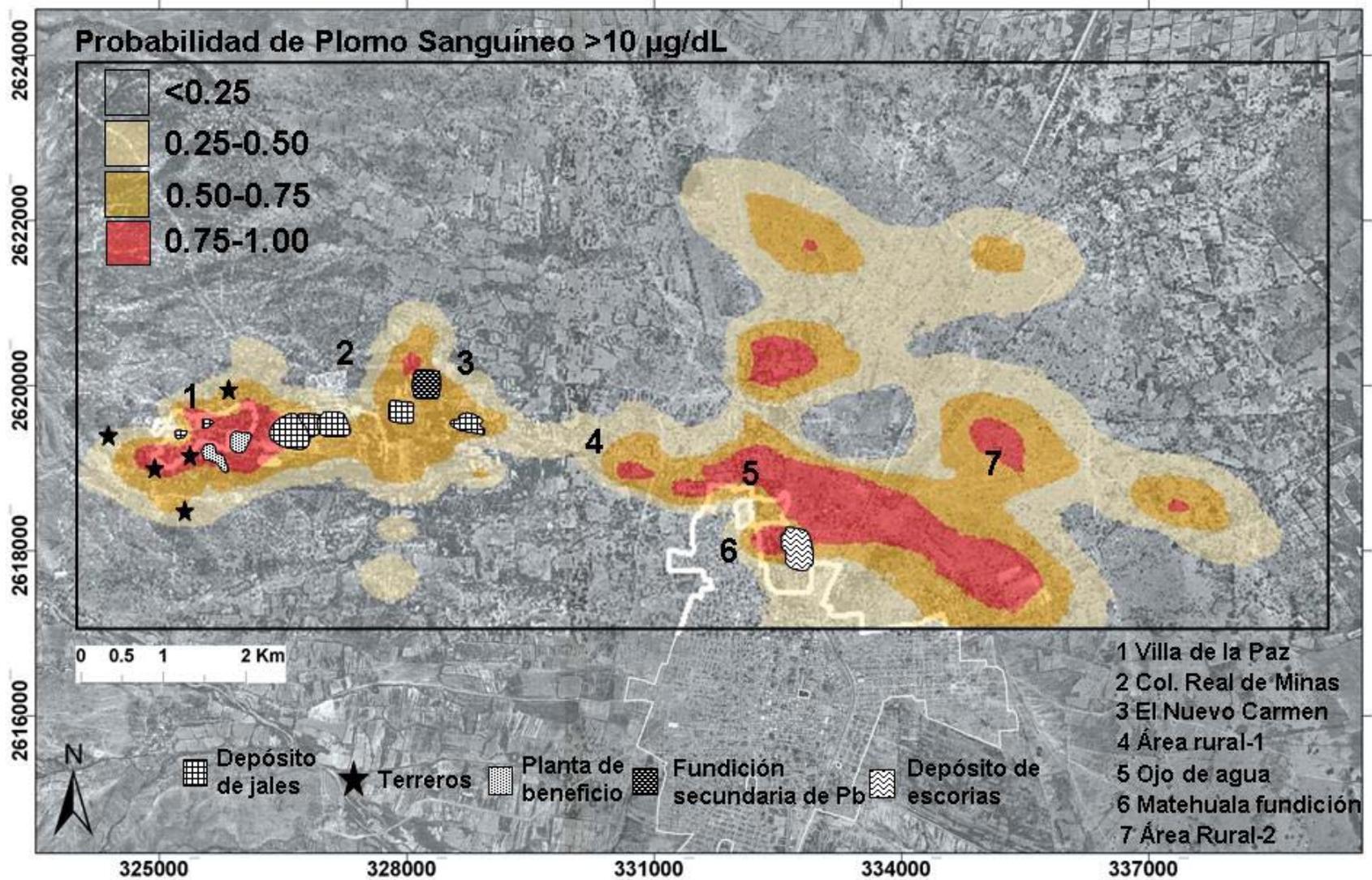


Figura V.10. Mapa de probabilidad de presentarse niveles de PbB>10 µg/dL generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico.

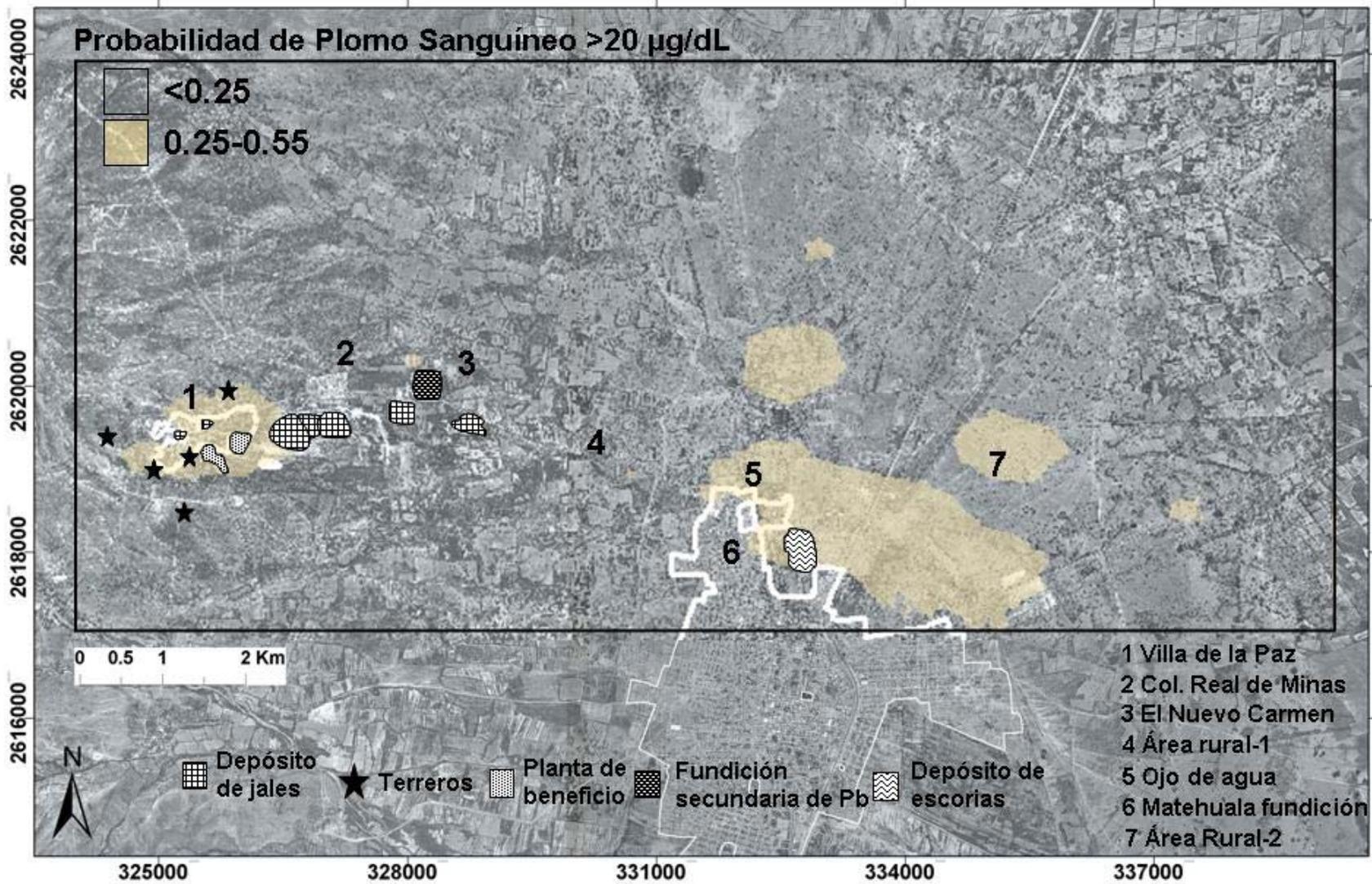


Figura V.11. Mapa de probabilidad de presentarse niveles de PbB>20 µg/dL generado por el método geoestadístico *kriging* probabilístico.

El empleo de datos de bioaccesibilidad, y no de biodisponibilidad, en las estimaciones de exposición a As y Pb, podría ser otra fuente de incertidumbre si se considera que la bioaccesibilidad es una estimación conservadora de la biodisponibilidad y no ha sido del todo aceptada para sustituir a la biodisponibilidad evaluada por métodos *in vivo*. Además, otro factor de incertidumbre que debería considerarse es que el método que aquí se empleó para determinar la bioaccesibilidad de EPT no considera la presencia de alimentos durante el proceso de extracción. Se ha reportado una importante disminución en la biodisponibilidad de Pb en cuando se ingiere suelo contaminado junto con alimentos (Maddaloni y col., 1998).

Otro aspecto que deberá ser considerado en la toma de decisiones, son los efectos en la salud de la población que se esperarían como resultado a la exposición a As y Pb.

El efecto al cual está referida la *RfD* de As (lesiones dérmicas) se considera adverso. Sin embargo, otros efectos más serios asociados a la exposición a As, han sido identificados en la población infantil de Villa de la Paz mediante un estudio enfocado a determinar daños en el ADN de células sanguíneas, cuyos resultados indicaron un incremento en el daño de ADN en niños de Villa de la Paz, siendo éste significativamente superior al encontrado en niños de Matehuala (Yáñez y col., 2003). El aumento del daño de ADN en los niños puede ser explicado por la genotoxicidad causada tanto por el arsénico como por el plomo, sin embargo, el efecto del arsénico podría ser más importante debido a que el daño de ADN ha sido relacionado con cáncer y el arsénico absorbido por vía oral asociado con cáncer de piel, pulmón y vejiga (ATSDR, 2000). También se ha demostrado que el As se asocia a una disminución del coeficiente intelectual en niños expuestos crónicamente (Calderón y col., 2001).

Con respecto al Pb, cuando se presentan niveles de PbB superiores al valor de intervención (10 µg/dL) se observan disminuciones del coeficiente intelectual, de la estatura y de la capacidad auditiva (ATSDR, 1999; Boreiko, 2000). Este tipo de efectos aún no han sido evaluados en los niños del área de estudio que presentan niveles de PbB superiores de 10 µg/dL.

Comúnmente, en las evaluaciones del riesgo para la salud se considera que la presencia de dos o más contaminantes resulta en la exposición a una mezcla simple, donde las toxicidades individuales de cada contaminante son consideradas para predecir los efectos en la salud de la población expuesta (Monosson, 2005). Sin embargo, la mezcla de contaminantes puede influir en el efecto adverso esperado, debido a que los componentes

pueden atacar individualmente el mismo órgano o, en conjunto, afectar algún mecanismo que el organismo utiliza para defenderse contra sustancias tóxicas. De esta manera, la mezcla de metales podría interactuar en el organismo de tal manera que la toxicidad combinada es mayor que la toxicidad individual de cada metal por sí sólo (Calderón y col., 2003). De esta manera, bajas dosis de metales que individualmente no causarían efectos en la salud, en conjunto podrían convertirse en una preocupación para la salud (Calderón y col., 2003). Entonces, no debe descartarse que la exposición a la mezcla de As y Pb, además de Cd, Cu y Zn, al ingerir suelo contaminado, resulte en un efecto adverso inesperado cuando se consideraron las dosis individuales de estos metales. Sobre todo, cuando ya se ha demostrado que ratas expuestas a los jales depositados en Villa de la Paz, presentan alteraciones del sistema nervioso central por un efecto aditivo de los metales presentes en estos residuos (Rodríguez y col., 1998).

Una vez que se han establecido las áreas prioritarias donde la limpieza del suelo garantice la reducción de riesgos a niveles aceptables, aún restaría por definir a las poblaciones que se encuentran expuestas a As y Pb a través de otras rutas. Entonces, es importante considerar que las áreas de intervención que aquí se definieron exclusivamente para la ruta suelo, podrían presentar una modificación en su prioridad. Pero, la otra ruta de exposición que más influiría en la exposición de la población infantil a As y Pb sería el polvo doméstico (Mejía y col., 1999), por lo que, aún cuando esta ruta influyera significativamente en los niveles de exposición de la población, la prioridad continuaría siendo la remediación de suelos contaminados debido a que éstos se consideran importantes fuentes del polvo que ingresa a las viviendas (Succop y col., 1998).

Otra importante fuente de EPT en el polvo doméstico serían los depósitos no controlados de residuos mineros. Por esta razón, la restauración de las presas de jales y depósitos históricos de residuos mineros deberá considerarse, además de la restauración de suelos contaminados, una de las principales acciones de intervención en el sitio.

Por lo anterior, para reducir los riesgos para la salud en el área de Villa de la Paz-Matehuala, se ha propuesto implementar un programa de intervención que considere: (1) la restauración de las áreas con residuos mineros y metalúrgicos abandonados; (2) el control de la dispersión de contaminantes desde los depósitos de residuos en operación; y (3) el tratamiento de los compartimientos ambientales contaminados (Razo y col., 2004).

Dentro de este plan de intervención, la remediación de suelos contaminados que representan un riesgo inaceptable para la salud, esta incluido en el tercer punto anterior, considerándose una de las etapas esenciales para reducir la exposición de la población a elementos tóxicos como As y Pb.

Una vez que se han identificado las áreas prioritarias donde la intervención de suelos representaría una significativa reducción de los riesgos para la salud, la siguiente etapa en el plan de intervención sería la selección de tecnologías para el tratamiento de suelos que sea técnica y económicamente viable para ser aplicada en el sitio, en función de las características del suelo, de la especiación y estado fisicoquímico del contaminante, así como del uso actual o potencial del suelo.

Hasta hace sólo algunos años, la remoción del suelo contaminado para después ser dispuesto o confinado bajo condiciones seguras, era la práctica más recurrida para reducir los riesgos para la salud en sitios contaminados (Rulkens y col., 1998). Aunque existen varias tecnologías para remediar suelos contaminados por metales pesados, sólo existen dos alternativas para el tratamiento de suelos contaminados con As y Pb, además de su remoción: (1) su extracción o “lavado” de la matriz del suelo; y (2) su retención o estabilización química en fase sólida (Hursthouse, 2001).

En los últimos años, el avance en el conocimiento científico sobre las transformaciones y reacciones que sufren los metales al introducirse en los suelos, ha permitido el desarrollo de innovadoras tecnologías para el tratamiento de suelos contaminados por alguna opciones anteriores (Chapman y col., 2003). Así, las tecnologías disponibles actualmente incluyen tratamientos físicos, químicos, electroquímicos y biológicos (USEPA, 2001).

Sin embargo, los tratamientos disponibles han sido diseñados, probados o aplicados bajo diferentes escenarios y no puede generalizarse su aplicación. Esto indica la necesidad de evaluar la aplicación de la tecnología seleccionada, determinando la factibilidad técnica y económica así como su efectividad a largo plazo bajo las condiciones climáticas del sitio, las características geoquímicas del suelo y las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes.

Recordando un poco sobre el caso de Villa de la Paz y Matehuala, las principales características de las áreas que requieren de intervención para la reducción de riesgos para la salud son: (1) áreas extensas de suelos rurales y urbanos; (2) bioaccesibilidad elevada de Pb y de baja a alta bioaccesibilidad de As; (3) contaminantes en fases sólidas

expuestas; y (4) alteración de sulfuros que involucra un alto potencial de movilidad química y un incremento en la biodisponibilidad de EPT.

Considerando las extensas áreas de suelo que requieren ser restauradas y las elevadas concentraciones de los contaminantes presentes, se ha propuesto la estabilización química de As y Pb mediante la formación de fases de una elevada estabilidad química y limitada solubilidad y biodisponibilidad como una opción de tratamiento para los suelos contaminados del área de estudio. Así, para el caso del As, se propone favorecer las condiciones para la formación de compuestos tipo arseniatos férricos, mientras que en el caso del Pb, el tratamiento propuesto es la adición de fosfatos para motivar la formación de compuestos tipo piromorfita [ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ]. Sin embargo, para el caso de los suelos impactados por residuos de mina se podrían presentar dos situaciones desfavorables para esta opción de tratamiento.

Los resultados obtenidos en este trabajo, indican por una parte que aun cuando debido a la presencia de arseniatos férricos, como productos de la alteración de la arsenopirita, presentan una limitada bioaccesibilidad de As, la concentración bioaccesible de As en algunos puntos de exposición a suelos contaminados podría generar dosis de As mayores que la *RfD* para la población infantil. Entonces, la formación de este tipo de compuestos por el tratamiento de estabilización química de As propuesto, no aseguraría una disminución del riesgo. Considerando que las elevadas concentraciones de As bioaccesible son provocadas por la concentración total de este elemento y no por su bioaccesibilidad, para reducir los riesgos para la salud, la mejor opción en estos casos con altos niveles del contaminante sería disminuir la concentración total de As.

En el caso del Pb, la elevada bioaccesibilidad que este elemento presenta en los suelos impactados por residuos de mina sugiere que una reducción de esta bioaccesibilidad mediante la formación de fosfatos podría ser viable para reducir el riesgo para la salud asociado a este metal mediante la transformación de carbonatos, sulfatos y sulfuros de Pb en piromorfita [ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ]. Sin embargo, aun restaría por demostrar la viabilidad técnica para lograr la adecuada estabilización de Pb bajo las condiciones específicas del área de estudio.

Para disminuir las concentraciones de As y Pb en las áreas impactadas por residuos de mina, sería entonces preferible aplicar algún tratamiento de tipo físico, que permitiera la separación de las fases sólidas de As y Pb de la matriz del suelo. Aunque la prioridad de intervención del área urbana de Villa de la Paz es el factor que seguramente mediará las

decisiones sobre las opciones de limpieza de suelos en estos sitios. Así, algunas medidas de intervención para aplicarse inmediatamente serían: la remoción o el recubrimiento de suelos contaminados en áreas de alta exposición, tal como la pavimentación. Aunque es importante considerar que la mejor opción para alcanzar los objetivos de este tipo de intervención no dependerá exclusivamente de la viabilidad técnica y económica, sino que se debe tener en cuenta que cuando se realizan acciones de intervención en áreas pobladas, es importante que las medidas de reducción de riesgos para la salud sean socialmente aceptables. El establecimiento de un dialogo abierto con los miembros de la comunidad para entender y atender sus preocupaciones, puede incrementar la aceptación de las acciones que se desarrollaran en la intervención (USEPA, 2003).

La estabilización de As y Pb mediante la formación de arseniatos férricos y piromorfita, respectivamente, parecería ser sólo viable para los suelos impactados por las emisiones de la fundición de Matehuala, en donde una reducción en la biodisponibilidad de estos elementos impactaría significativamente en la disminución del riesgo para la salud. Pero, no es posible aún generalizar la aplicación de esta tecnología de remediación a suelos impactados por las emisiones de la fundición de Matehuala sin antes determinar la factibilidad de su empleo considerando los usos actuales o futuros del suelo.

Con respecto a los usos de suelo, es importante señalar que aún cuando en los mapas de iso-concentración (Capítulo II) y de riesgo se consideró que las áreas urbanas de Villa de la Paz y Matehuala presentan una superficie de suelo continua, en realidad esto no ocurre así. Las áreas dentro de los espacios urbanos en donde los mapas que se generaron indican elevadas concentraciones de EPT o de riesgo asociado a la exposición de suelos contaminados en realidad serán menos extensas si se considera que gran parte de estas áreas se encuentra ocupada por casas y calles pavimentadas. Entonces, para diseñar un programa de intervención en las áreas urbanizadas será necesario delimitar con mayor precisión los sitios en donde existan superficies de suelo, que podrían ser por ejemplo, terrenos baldíos, calles no pavimentadas, patios de escuelas y áreas recreativas. Considerando las diferencias que presentan Villa de la Paz y Matehuala en cuanto a grados de urbanización, es probable que se requiera intervenir en una mayor extensión de suelos contaminados en Villa de la Paz. En el **Anexo VII** se presenta un archivo fotográfico de las áreas urbanas y rurales que han sido identificadas como prioritarias para ejecutar la restauración de suelos contaminados. En este archivo se presentan

imágenes de algunos sitios dentro de áreas urbanas que podrían considerarse candidatos para ser limpiados.

La intervención en áreas urbanas no debe limitarse exclusivamente a la limpieza de sitios donde se presente suelo al cual podría estar expuesta la población, sino que se deberá considerar también la limpieza de polvo contaminado en el interior de las casas, así como en los exteriores como serían calles, banquetas y azoteas. Para definir con precisión las áreas en donde se requeriría ejecutar estas acciones de intervención sería recomendable realizar un muestreo del polvo doméstico y de aquél acumulado en calles, cunetas y en áreas pavimentadas en general. Un factor importante que deberá ser considerado en este muestreo es la época del año que se realizará, para lo cual se recomienda que se realice durante la temporada seca en la cual se esperaría una mayor generación de polvo desde las fuentes de contaminación y desde los suelos contaminados.

En el caso de las áreas rurales, es importante señalar que la intervención en áreas donde los suelos sólo representan un riesgo para la salud podría provocar que no se interviniera en áreas donde la presencia de As y metales pesados en concentraciones elevadas podrían provocar efectos adversos en otros organismos. Generalmente las decisiones de limpieza son establecidas por el riesgo en humanos y no por el riesgo ecológico, aún cuando los niveles de límites de intervención que más comúnmente se rebasan son los de protección a la biota (Salatas y col., 2004). Entonces, si las prioridades de intervención en las áreas rurales afectadas se establecieran en función del riesgo ecológico, seguramente se modificarían y por consiguiente, los requerimientos de restauración de los suelos.

El interés de integrar los riesgos ecológicos y humanos es cada vez mayor en el estudio de sitios contaminados, pero en países subdesarrollados aún se encuentra en una etapa inicial y la carencia de grupos multidisciplinarios de expertos limita que haya avances en la aplicación del riesgo integrado en la evaluación de sitios contaminados (Pereira y col., 2004).

Por otra parte, no debe descartarse aún la posibilidad de remover mecánicamente los suelos contaminados de las áreas rurales que representan un riesgo para la salud humana, considerando que el suelo que se remueva podría ser dispuesto en áreas contaminadas dentro de las instalaciones de la empresa minera, o bien, en el área en donde actualmente se construye una nueva presa de jales, siempre y cuando esta disposición vaya acompañada de acciones que prevengan que los EPT se dispersen nuevamente al ambiente. Colocar los suelos contaminados en cualquiera de estas

opciones reduciría de manera importante los costos asociados a esta estrategia de intervención, ya que se evitaría el traslado de un elevado volumen de material a un sitio de disposición lejano e incluso un posible costo por el confinamiento del suelo contaminado. En contraste, disponer este material en los terrenos de la empresa minera podría resultar en un costo relativamente bajo. Sin embargo, aún restaría determinar el volumen de suelo que requeriría ser removido, para lo cual seguramente será necesario realizar un muestreo de suelo a diferentes profundidades en un mayor número de puntos dentro de las áreas rurales en donde se han identificado riesgos para la salud.

Una desventaja ambiental de realizar la remoción de suelos contaminados en las áreas rurales sería la pérdida de una importante extensión de suelo orgánico y de la cubierta vegetal. Por esta razón, se deberá evaluar con detalle los costos adicionales de un programa de restitución de la vegetación posterior a la remoción del suelo contaminado. Por otra parte, la remoción de suelo contaminado y su disposición en el área de presas de jales en áreas rurales destinadas a la construcción de nuevos fraccionamientos no requeriría de una posterior restauración vegetal, por lo que debería considerarse una estrategia de intervención factible.

Finalmente es importante considerar que la tecnología es sólo uno de los elementos requeridos para la limpieza de sitios contaminados, también se deberá contar con información científica contundente, una estrategia que permita disponer y hacer un uso efectivo de los recursos disponibles, y considerar el aprovechamiento productivo de las áreas que hayan sido restauradas (Cortinas, 2002).

## **V.5. Conclusiones**

La representación espacial de los diferentes niveles de riesgo que se presentan en el área de estudio permitió la identificación de las áreas donde la exposición a suelos contaminados por As y Pb se asocia con niveles de riesgo inaceptables.

De acuerdo a los mapas de riesgo generados por los dos métodos geoestadísticos empleados, las áreas de mayor riesgo por As y Pb en los suelos, coinciden en ubicación y extensión, de tal manera que la intervención en estas áreas deberá enfocarse a reducir el riesgo asociado a ambos elementos tóxicos.

Las áreas identificadas como de mayor prioridad son: el área urbana y conurbana de Villa de la Paz, la col. Real de Minas y la comunidad El Nuevo Carmen, el límite N del áreas

urbana y las áreas conurbanas de Matehuala. Una menor prioridad se considera para las áreas rurales, pero debe considerarse que la potencial migración de suelos contaminados desde estas áreas hacia los centros poblacionales señalan la necesidad de realizar trabajos de remediación en estas áreas.

## V.6. Referencias

- Amini, M., Afyuni, M., Khademi, H., Abbaspour, K.C. y Schulin, R. 2005. Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of Central Iran. *Science of the Total Environmet.* 347: 64-77.
- ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA.
- Batres L, Carrizales L, Calderón J y Díaz-Barriga F. 1995. Participación del barro vidriado en la exposición infantil al plomo en una comunidad industrial expuesta ambientalmente a este metal. En: *Intoxicación por plomo en México: prevención y control* (Hernández M y Palazuelos E; eds.). Instituto Nacional de Salud Pública y Departamento de Distrito Federal. pp. 175-185.
- Boreiko, C.J. 2000, Lead and Zinc: a study of toxicological contrasts and shared regulatory concerns, *Lead-Zinc 2000* (Dutrizac, J.E., Gonzales, J.A., Henke, D.M., James, S.E. y Siegmund, H.A. ed.). The Minerals, Metals & Materials Society, 39-52.
- Brickey, C. 1995. The Relevance of Risk Assessment to Exposed Communities. *Environ Health Perspect.* 103: 89-91.
- Calderón, J., Navarro, M.E., Jiménez-Capdeville, M.E., Santos-Díaz, M.A., Golden, A., Rodríguez-Leyva, I., Borja-Aburto, V. y Díaz-Barriga, F. 2001, Exposure to Arsenic and Lead and Neuropsychological Development in Mexican Children. *Environmental Research*, **85**: 69-76.
- Calderón, J., Ortiz-Pérez, D., Yánez, L. y Díaz-Barriga, F. 2003. Human exposure to metals. Pathways of exposure, biomarkers of effect, and host factors. *Ecotoxicology and environmental Safety.* 56: 93-103.
- Cohen, E.A., Sheldon, L.S., Burke, J.M., McCurdy, T.R., Berry, M.R., Rigas, M.L., Zartarian, V.G. y Freeman, N.C.G. 2000. Children's Exposure Assessment: A Review of Factors Influencing Children's Exposure, and the Data Available to Characterize and Assess That Exposure. *Environmental Health Perspectives.* 108: 475-486.
- Cortinas, C. 2002. Política de remediación de sitios contaminados orientada a prevenir riesgos a la salud y al ambiente. Proyecto de Desarrollo Institucional para la gestión de sitios contaminados. PN: 99.21.34.3. SEMARNAT-GTZ. 67 p.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C.R., Goulet, R.R. y Kamunde, C.N. 2003. Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status. *Human and Ecological Risk Assessment:* 9: 641-697
- Daston, G., Faustman, E., Ginsberg, G., Fenner-Crisp, P., Olin, S., Sonawane, B., Bruckner. J. y Breslin, W. 2004. A Framework for Assessing Risks to Children from Exposure to Environmental Agents. *Environmental Health Perspectives.* 112: 238-256.
- Davis, A., Sherwin, D., Ditmars, R. y Hoenke, K.A. 2001. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environmental Science and Technology.* 35: 2401-2406.
- Díaz Barriga, F., 1999, *Metodología de Identificación y Evaluación de Riesgos para la Salud en sitios Contaminados*, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Lima, Peru, pp. 42.

- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2005. PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 67 p.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2002. NORMA Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000, Salud ambiental. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente. Secretaria de Salud. 20 p.
- Dudka, S. y Miller, P. 1999. Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. *Water, Air, and Soil Pollution* 113: 127–132.
- Goovaerts, P. 1997. *Geostatistics for natural resources evaluation*. Oxford Univ. Press, New York. 483 pp.
- Hursthouse, A.S., 2001. The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements-an overview and examples from Central Scotland, UK.. *J Environ Mon.* 3:49-60.
- Korre, A., Durucam, S. y Koutroumani, A. 2002. Quantitative-spatial assessment of the risks associated with high Pb loads in soils around Lavrio, Greece. *Applied Geochemistry*. 17: 1029-1045.
- Landrigan, P.J., Kimmel, C.A., Correa, A., Eskenazi, B. 2004. Children's Health and the Environment: Public Health Issues and Challenges for Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives*. 112: 257-265.
- Lanphear, B.P., Matte, T.D., Rogers, J., Clickner, R.P., Dietz, B., Bornschein, R.L., Succop, P., Mahaffey, K.R., Dixon, S., Galke, W., Rabinowitz, M., Farfel, M., Rohde, C., Schwartz, J., Ashley, P. y Jacobs, D.E. 1998. The contribution of lead-contaminated house dust and residential soil to children's blood lead levels. A pooled analysis of 12 epidemiologic studies. *Environmental Research*. 79, 51-68.
- Lanphear BP, Dietrich K, Auinger P, Cox C. 2000. Cognitive deficits associated with blood lead concentrations <10 µg/dL in US children and adolescents. *Public Health Rep*; 115: 521-529.
- Labieniec, P.A., Dzombak, D.A. y Siegrist, R.L. 1996. Risk variability due to uniform soil remediation goals. *Journal of Environmental Engineering*. 122: 612-621.
- Lynch, R., Malcoe, L., Skaggs, V. y Kegler, M. 2000. The relationship between residential lead exposures and elevated blood lead levels in a rural mining community. *Environmental Health*. 63: 9-15.
- Maddaloni, M., Lolocono, N., Manton, W., Blum, C., Drexler, J. & Graciano, J. 1998. Bioavailability of soilborne lead in adults, by stable isotope dilution. *Environmental Health Perspectives* 106: 1589-1594.
- Mejía, J., Carrizales, L., Rodríguez, V., Jiménez-Capdeville, M.E. y Díaz-Barriga, F. 1999. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras, *Salud Pública de México*, 41: S132-S140.
- Monosson, E. 2005. Chemical Mixtures: Considering the Evolution of Toxicology and Chemical Assessment. *Environmental Health Perspectives*. 113: 383-390.
- Pereira, R., Ribeiro, R. y Goncalves, F. 2004. Plan for an Integrated Human and Environmental Risk Assessment in the S. Domingos Mine Area (Portugal). *Human and Ecological Risk Assessment*, 10: 543–578.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 152: 129-152.

- Reis, A.P., Sousa, A.J., Da Silva, E.F. y Fonseca, E.C. 2005. Application of geostatistical methods to arsenic data from soil samples of the Cova dos Mouros mine (Vila Verde-Portugal). *Environmental Geochemistry and Health*. 27: 259–270.
- Rodriguez, V.M., Dufour, L., Carrizales, L., Díaz-Barriga, F. y Jiménez-Capdeville, M.E. 1998. Effects of oral exposure to mining waste on in vivo dopamine release from rat striatum. *Environmental Health Perspectives*. 106: 487-490.
- Rulkens., W.H., Tichy, R. y Grotenhuis, J.T.C. 1998. Remediation of polluted soil and sediment: perspectives and failures. *Wat Sci Tech*. 37: 27-35.
- Salatas, J.H., Lowney, Y.W., Pastorok, R.A., Nelson, R.R. y Ruby, M.V.. 2004. Metals that Drive Health-Based Remedial Decisions for Soils at U.S. Department of Defense Sites. *Human and Ecological Risk Assessment*, 10: 983–997
- Succop, P., Bornschein, R., Brown, K. y Tseng, C. 1998. An empirical comparison of lead exposure pathway models. *Environmental Health Perspectives*. 106, 1577-1583.
- Tannenbaum, L.V., Johnson, M.S., y Bazar, M. 2003. Application of the Hazard Quotient Method in Remedial Decisions: A Comparison of Human and Ecological Risk Assessments. *Human and Ecological Risk Assessment*: 9: 387-401
- Tristan, E., Demetriades, A., Ramsey, M.H., Rosenbaum, M.S., Stavrakis, P., Thorton, I., Vassiliades, E. y Vergou, K. 2000. Spatially Resolved Hazard and Exposure Assessments: An Example of Lead in Soil at Lavrion, Greece. *Environmental Research*. 82: 33-45
- Tsuji, J.S., Van Kerkhove, M.D., Kaetzel, R.S., Scrafford, C.G., Mink, P.J., Barra, L.M., Crecelius, E.A y Goodmans, M. 2005. Evaluation of Exposure to Arsenic in Residential Soil. *Environmental Health Perspectives*. 113: 1735-1740.
- USEPA. 1998. Integrated Risk Information System. Arsenic, inorganic (CASRN 7440-38-2)
- USEPA. 1999. Short sheet: IEUBK model bioavailability variable. EPA 540-F-00-006. 8 p.
- USEPA, 2000. Abandoned mine site characterization and cleanup handbook. EPA 910-B-00-001. United States Environmental Protection Agency. 129 pp.
- USEPA, 2001. Treatment Technologies for site cleanup: Annual status report. 49 pp.
- USEPA. 2002a. Child-Specific Exposure Factors Handbook. USEPA. EPA-600-P-00-002B. 448 pp.
- USEPA. 2002b. Reference manual: Documentation of updates for the IEUBK model for lead in children. 22 p.
- USEPA, 2003. Superfund Lead-contaminated residential sites handbook. United States Environmental Protection Agency. 124 pp.
- USEPA, 2004. Treatment Technologies for site cleanup: Annual status report. 63 pp.
- Yáñez, L., García-Nieto, E., Rojas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I. y Díaz-Barriga, F. 2003. DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environmental Research* 93: 231-240.
- Yáñez, L., Calderón, J., Carrizales, L. y Díaz-Barriga, F. 1997. Evaluación del riesgo en sitios contaminados por plomo aplicando un modelo de exposición integral (IEUBK), en Evaluación de riesgos para la salud en la población expuesta a metales en Bolivia (Díaz-Barriga, ed.), Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. División de Salud y Ambiente. Metepec, Estado de México, México. 90 pp.
- Williams, P.R.D. y Paustenbach, D.J. 2002. Risk characterization: principles and practice. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 5:337–406.
- Webster, R. and Oliver, M. A. 2001. *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons. West Sussex. 265 pp.

## Conclusiones finales

En el Distrito Minero de Santa María de la Paz existen extensas áreas de suelos urbanos y rurales con niveles de baja, mediana y alta contaminación por As y metales pesados.

Las actividades mineras y pirometalúrgicas desarrolladas en este sitio durante los últimos 200 años, fueron identificadas como las principales fuentes de contaminación de estos suelos. Pero además, es posible que se presente una influencia de las mineralizaciones polimetálicas ubicadas en el margen W del área de estudio y que los niveles de baja contaminación registrados en los suelos sean anomalías geoquímicas de origen natural. Sin embargo, los niveles de mediana y alta contaminación de los suelos están claramente asociados a la dispersión de partículas desde los depósitos de residuos de mina históricos y recientes, así como a las emisiones de fundiciones que operaron en el sitio.

La principal ruta de dispersión desde los residuos de mina ocurre a través de los arroyos intermitentes que drenan al área en dirección W-E., mientras que las áreas presuntamente impactadas por las emisiones de la fundición de Pb que operó en Matehuala, se presentan en la misma dirección que los vientos dominantes con respecto al punto donde se localizó la fundición.

La presencia de diferentes fuentes de contaminación se considera el principal factor que determina las diferencias encontradas en las fases minerales portadoras de As y Pb en los suelos contaminados. El intemperismo y la interacción que han sufrido las especies originalmente emitidas con los componentes del suelo, han generado la formación de nuevas especies minerales, típicamente fases secundarias. La formación de especies de As y Pb de características más solubles que sus antecesoras advierte un incremento en la disponibilidad de estos elementos para interactuar con los organismos vivos (biodisponibilidad). Las diferencias de especiación de As y Pb de un sitio a otro, sugieren posibles cambios en la biodisponibilidad de estos elementos entre diferentes áreas del sitio. Para corroborar esto, la bioaccesibilidad de As y metales pesados fue evaluada mediante métodos *in vitro* como una estimación de su biodisponibilidad. Los resultados registraron importantes diferencias de bioaccesibilidad de As en los suelos impactados por residuos de mina con respecto a los suelos presuntamente impactados por emisiones de fundición. La limitada bioaccesibilidad de As en estos suelos fue atribuida a la

presencia de arsenopirita [FeAsS] y arseniats férricos complejos como las principales fases portadoras de este elemento, lo cual fue corroborado más tarde mediante mediciones de bioaccesibilidad en suelos enriquecidos con fases de As similares. Así, mientras que la arsenopirita contribuyó con una mínima fracción de As bioaccesible (<1%), el arseniato férrico empleado en estos experimentos registró una bioaccesibilidad de As similar a la encontrada en suelos impactados por residuos de mina (10%). Estos resultados indican que, aún cuando la alteración de la arsenopirita a arseniats férricos involucra un incremento en la bioaccesibilidad de As, la formación de estas fases secundarias de alteración podría tener un importante papel en la inmovilización de As.

En contraste, la bioaccesibilidad de Pb presentó valores similares en todas las muestras, sin importar su procedencia. La elevada bioaccesibilidad de Pb registrada en suelos impactados por residuos de mina, se atribuyó a la presencia de cerusita [PbCO<sub>3</sub>] como producto de alteración de la galena [PbS], sin embargo, esta fase de Pb no se consideraba la más importante por presentar una abundancia relativamente baja. Por el contrario, en las áreas impactadas por las fundiciones, los carbonatos representan una importante fracción del Pb. Los resultados obtenidos de las muestras enriquecidas registraron interesantes porcentajes de Pb bioaccesible dependiendo del mineral o compuesto adicionado al suelo. Las bioaccesibilidades de Pb atribuidas al carbonato y al sulfato de plomo, fueron comparables a la registrada para la sal soluble de Pb que se utilizó como referencia, mientras que la mimetita presentó una bioaccesibilidad relativamente alta con respecto a lo esperado. Esto indica que las condiciones de extracción del método SBRC podrían ser suficientemente agresivas para disolver las especies de Pb que se presentan en los suelos del área de estudio, excluyendo a la galena. Entonces, es posible atribuir la elevada bioaccesibilidad de Pb en suelos de las áreas contaminadas por residuos de mina y las emisiones de las fundiciones a la presencia de carbonatos, sulfatos y arseniats de Pb, teniendo una mayor influencia los carbonatos y sulfatos en las áreas de las fundiciones, mientras que la mimetita contribuiría más en los suelos impactados por residuos de mina.

Los datos de concentración y de bioaccesibilidad de As y Pb de los suelos del área de estudio fueron empleados para estimar el riesgo que representaría la exposición de la población infantil a estos suelos. Los resultados de las estimaciones de riesgos para As y Pb se representaron mediante mapas que delimitaron aquellas áreas donde se presentarían riesgos inaceptables asociados a la exposición por ingestión de suelo.

Las áreas identificadas como prioritarias de intervención son aquellas donde se presentarían los mayores riesgos para la salud de la población expuestas, y correspondieron a: el área urbana y conurbana de Villa de la Paz, la col. Real de Minas y la comunidad El Nuevo Carmen, el límite N del áreas urbana y las áreas conurbanas de Matehuala. Este orden de prioridad coincide con la información de estudios previos que han encontrado que la población infantil de Villa de la Paz se encuentra más expuesta a As y Pb con respecto a las poblaciones de la col. Real de Minas y Matehuala. A la fecha no se han reportado los niveles de exposición de los niños presentes en otras áreas que se consideran prioritarias. Los elevados niveles de riesgo detectados en el área conurbana de Matehuala indican la importancia de realizar estudios epidemiológicos mediante biomarcadores de exposición de As y Pb en la población infantil de la comunidad Ojo de Agua, que se localiza al N de Matehuala. Una menor prioridad se consideró para las áreas rurales, pero la potencial migración de suelos contaminados desde estas áreas hacia los centros poblacionales señalan la necesidad de realizar trabajos de remediación en estas áreas.

Finalmente, en el diseño del programa de intervención para el Distrito Minero de Santa María de la Paz es recomendable considerar las características específicas del sitio, por las cuales ha sido considerado como prioritaria. Así, en las áreas urbanas es importante que se considere una participación directa de la sociedad en la toma de decisiones respecto a las acciones de limpieza y restauración de los suelos afectados. Entonces, la tecnología de remediación de suelos en estas áreas deberá contar con una aceptación social además de ser económicamente viables. Para el caso de las áreas rurales, debido a que la prioridad de limpieza es menor en comparación con las urbanas, se presenta una excelente oportunidad para desarrollar e implementar una tecnología o un conjunto de tecnologías en donde los aspectos de viabilidad económica y ambiental sean estudiados con mayor detalle. Sin embargo, debe considerarse que la prioridad en estas áreas es evitar que los contaminantes migren hacia los centros poblacionales, por lo tanto medidas de control de la dispersión de estos suelos contaminados deberían ser implementadas en un corto plazo. Es importante que en la toma de decisiones del manejo o limpieza de las áreas rurales afectadas se consideren aspectos de riesgo ecológico, los cuales podrían modificar el orden de prioridad que se les ha asignado mediante la estimación del riesgo que representan para la salud humana.

**ANEXO I.** Ubicación geográfica y concentración de arsénico y metales pesados de muestras de suelo empleadas en la elaboración de mapas de iso-concentración mediante el programa ArcView 9.0.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
B1	324008	2623872	40	63	3	56	80
B3	324299	2621447	882	144	5	3840	252
B5	324176	2619270	114	279	7	91	375
C2	324696	2622679	81	89	3	143	113
D1	326450	2623904	102	50	3	79	84
D3	326416	2621765	323	126	5	318	207
D7	326357	2617074	51	72	3	50	120
E2	327428	2622785	224	75	3	116	113
F1	328596	2623811	81	47	3	75	95
F3	328361	2621609	242	102	4	330	216
F7	328795	2617586	114	96	5	161	165
G2	329756	2622440	62	74	3	87	107
H1	330788	2623480	109	43	3	91	102
H3	330834	2621645	163	69	4	156	113
H7	330876	2617221	40	76	3	41	83
I2	331892	2622449	93	358	10	65	158
J1	332971	2623452	27	52	3	16	35
J3	332906	2621652	190	660	14	57	155
J5	332971	2619461	51	74	4	17	26
J7	332935	2617323	104	415	9	120	354
K2	334056	2622424	45	58	3	15	29
K4	333962	2620649	103	260	6	98	154
K6	333997	2618264	2860	1230	2	804	1158
L3	335146	2621608	70	558	6	142	225
L5	334983	2619465	200	1050	12	100	321
L7	335318	2617293	199	810	7	198	651
M2	336115	2622370	24	78	3	31	93
M4	336212	2620633	41	134	3	31	86
M6	336160	2618566	75	192	4	32	100
N1	336452	2623388	19	31	2	29	102
N3	337277	2621870	13	52	2	30	97
N5	337175	2619391	25	102	1	28	77
N7	336855	2617094	51	160	4	34	104
O2	336722	2622754	9	36	2	40	85
O4	338327	2620569	7	30	2	31	98
O6	337096	2618186	28	89	2	28	134
P1	339185	2623330	7	35	2	27	84
P3	339018	2621512	8	36	2	26	77
P5	339126	2619256	13	32	2	25	117
P7	339069	2617195	17	85	2	34	130
Agua Buena	338255	2622546	8	27	2	29	190
Nazarios A	325968	2623421	89	51	3	134	121
Nazarios B	325869	2622899	230	72	4	225	1608
SRA	330969	2621508	154	78	4	175	117
SRB	330968	2621437	178	102	5	213	136
SJTA	331684	2623113	51	63	4	63	108
SJTB	330911	2623125	59	66	4	73	106
SATA	328437	2621605	90	57	4	148	130
SATB	328437	2621385	110	60	4	399	186
AA3	324819	2620639	128	291	14	348	1119

**ANEXO I.** Continuación.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
AA5	324845	2620196	86	168	5	125	170
AA7	324825	2619726	136	270	9	192	423
AA9	324833	2619252	1316	1920	30	234	2112
AA11	324810	2618698	335	510	16	1167	858
AA13	324793	2618271	188	144	5	333	210
BB2	325124	2620842	64	156	10	178	423
BB4	325113	2620356	38	147	5	109	212
BB6	325111	2619931	141	231	7	108	236
BB8	325108	2619458	1732	120	60	513	4920
BB10	325102	2618956	768	840	23	1371	1320
BB12	325085	2618498	956	840	27	900	1359
CC1	325376	2621048	109	153	6	169	220
CC3	325363	2620657	185	264	14	279	921
CC5	325315	2620203	92	234	7	128	226
CC7	325321	2619713	678	3990	33	309	1419
CC9	325283	2619212	564	900	23	204	1299
CC11	325294	2618662	768	930	27	1470	1224
CC13	325337	2618273	343	294	15	819	780
CC15	325289	2617819	134	240	6	336	285
DD2	325635	2620903	286	243	12	324	495
DD4	325626	2620353	82	180	8	125	303
DD6	325515	2619899	188	510	11	291	504
DD8	325637	2619399	801	1410	18	411	903
DD10	325526	2618880	335	372	13	231	624
DD14	325521	2618034	257	285	14	837	663
EE1	325830	2621046	208	144	7	213	227
EE3	325805	2620658	260	375	14	435	576
EE5	325748	2620194	176	270	9	231	309
EE7	325734	2619724	1471	351	16	192	987
EE11	325747	2618653	1185	603	22	2190	1068
EE13	325864	2618261	339	360	14	744	612
EE15	325726	2617817	200	225	8	507	432
FF2	325969	2620890	263	132	4	186	206
FF4	326173	2620383	899	885	24	987	1224
FF6	325955	2619909	11930	2220	105	930	4800
FF8	325947	2619481	3268	1530	46	4350	2616
FF10	326031	2618942	1634	1122	54	1203	4170
FF12	325918	2618491	245	243	10	555	468
FF14	325921	2618023	306	258	11	750	567
GG1	326195	2621044	347	192	5	222	269
GG3	326369	2620636	531	237	7	498	399
GG5	326188	2620201	2337	693	27	2310	1359
GG7	326211	2619549	3228	2970	84	7200	4050
GG9	326269	2619204	11848	1470	42	2310	3507
GG11	326155	2618676	245	345	5	525	396
GG13	326159	2618273	192	231	10	666	525
HH2	326385	2620854	752	297	11	576	510
HH4	326578	2620341	1765	351	12	552	570
HH6	326394	2619910	2141	594	21	1707	1035
HH10	326172	2618922	1258	612	32	264	1893

**ANEXO I.** Continuación.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
HH12	326382	2618461	221	189	6	396	300
HH14	326371	2618018	110	159	8	471	302
II1	326614	2621030	351	210	12	357	600
II3	326757	2620638	1087	240	9	348	570
II5	326751	2620173	2582	333	13	360	648
II9	326595	2619194	9887	801	43	1119	2244
II11	326581	2618926	441	390	14	366	648
II13	326570	2618234	490	369	14	600	612
II15	326564	2618016	372	237	12	792	522
JJ2	326819	2620852	727	159	7	234	313
JJ4	327020	2620355	384	183	7	174	286
JJ6	327051	2619871	1332	384	13	1128	549
JJ10	326785	2618924	1030	618	34	390	1647
JJ12	326779	2618490	237	174	8	348	292
KK1	327036	2621037	417	201	12	231	693
KK3	327034	2620625	1373	231	9	303	438
KK5	327007	2620219	1863	246	10	282	450
KK11	327139	2618683	351	258	11	417	564
KK13	327007	2618306	384	222	10	549	471
KK15	326987	2617863	212	201	11	639	405
LL2	327244	2620853	1193	234	8	270	450
LL4	327246	2620343	678	222	7	279	582
LL6	327241	2619918	409	135	8	369	230
LL10	327193	2618913	727	213	8	405	477
LL12	327190	2618457	433	207	8	429	426
LL14	327217	2618134	184	147	10	381	268
MM1	327461	2621038	261	135	11	173	359
MM3	327459	2620626	351	231	8	161	349
MM5	327451	2620180	556	219	8	234	322
MM11	327422	2618658	858	300	12	342	537
MM13	327434	2618248	315	123	9	318	255
NN2	327646	2620849	253	150	6	151	320
NN4	327688	2620322	229	282	10	177	345
NN6	327658	2619962	948	684	16	543	822
NN10	327660	2618916	1651	672	22	336	1140
NN12	327646	2618477	490	132	5	348	266
NN14	327635	2618031	419	231	14	663	498
ÑÑ1	327901	2621049	175	138	9	178	516
ÑÑ3	327887	2620618	147	222	9	162	402
ÑÑ5	327873	2620166	294	816	7	133	462
ÑÑ11	327813	2618659	760	690	20	306	999
ÑÑ13	327837	2618278	123	1890	9	366	329
ÑÑ15	327856	2617776	123	1086	7	279	197
OO2	328074	2620847	225	552	7	124	411
OO4	328088	2620336	446	3357	7	129	444
OO6	328088	2619884	833	519	7	201	618
OO10	328074	2618918	850	816	22	237	1269
OO12	328108	2618462	229	234	8	426	396
OO14	328058	2618038	347	222	9	603	471
PP3	328298	2620607	247	780	6	119	381

**ANEXO I.** Continuación.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
PP9	328295	2619189	3638	1080	22	351	1284
PP11	328283	2618648	803	591	16	255	810
PP13	328244	2618236	495	291	11	690	483
PP15	328293	2617808	326	222	10	756	588
QQ2	328522	2620851	524	213	9	210	597
QQ4	328540	2620278	297	165	5	120	272
QQ6	328479	2619885	760	732	8	210	522
QQ10	328499	2618922	493	246	6	168	305
QQ12	328491	2618457	265	159	6	414	334
QQ14	328446	2618073	400	309	12	681	492
RR1	328756	2620986	237	165	10	300	543
RR3	328732	2620627	216	201	7	115	352
RR5	328732	2620153	344	555	9	148	558
RR9	328735	2619205	693	345	11	243	594
RR11	328706	2618658	378	180	7	315	315
RR15	328695	2617766	122	147	5	339	284
SS2	328952	2620846	178	118	7	270	432
SS4	328932	2620332	155	137	5	104	261
SS6	328952	2619873	378	381	11	279	702
SS10	328916	2618923	4358	2370	117	116	6270
SS12	328913	2618449	226	180	7	447	390
SS14	328943	2618086	304	228	10	888	588
TT1	329175	2621006	149	120	7	411	471
TT3	329151	2620606	169	150	8	228	519
TT5	329154	2620129	1221	624	26	249	1467
TT7	329199	2619661	3350	933	31	1155	1713
TT9	329035	2619168	587	267	8	234	450
TT11	329145	2618662	255	222	8	366	402
TT13	329137	2618222	380	258	12	1029	696
TT15	329131	2617761	188	144	6	369	318
UU2	329340	2620826	214	153	6	255	408
UU4	329397	2620320	167	213	7	141	411
UU6	329371	2619865	313	180	6	276	384
UU8	329389	2619431	946	642	25	534	1389
UU10	329335	2618906	225	222	7	288	378
UU12	329372	2618450	193	125	6	375	268
UU14	329341	2617986	229	195	8	582	450
VV1	329575	2621001	246	102	4	258	210
VV3	329570	2620623	196	150	7	219	414
VV5	329533	2620082	276	156	5	174	288
VV7	329562	2619663	182	116	5	201	245
VV11	329558	2618648	169	139	7	363	297
VV13	329545	2618230	236	174	8	552	414
VV15	329551	2617759	163	132	5	369	285
WW2	329802	2620829	182	103	5	276	321
WW4	329813	2620312	131	159	6	130	321
WW6	329815	2619771	254	120	5	183	230
WW8	329771	2619375	3998	981	57	648	3033
WW10	329765	2618907	236	234	8	315	432
WW12	329771	2618430	102	102	5	285	237

**ANEXO I.** Continuación.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
WW14	329805	2617968	249	147	8	411	308
XX1	330011	2620999	211	113	5	426	339
XX3	330001	2620599	210	153	8	243	474
XX5	329998	2620141	176	153	5	134	284
XX7	330024	2619667	501	534	13	279	672
XX9	329987	2619160	357	264	10	252	519
XX11	329978	2618631	188	115	5	315	230
XX13	329978	2618203	250	168	5	519	340
XX15	329979	2617782	135	133	7	276	230
YY2	330227	2620846	146	75	4	264	218
YY4	330173	2620311	167	153	6	124	283
YY6	330170	2619850	243	144	5	189	289
YY8	330207	2619360	573	276	14	303	777
YY10	330199	2618893	171	207	8	333	402
YY12	330182	2618438	131	141	6	399	300
YY14	330181	2618068	137	144	6	348	250
ZZ-1	330439	2621003	222	102	4	330	217
ZZ-3	330437	2620597	146	103	5	204	238
ZZ-5	330409	2620121	172	168	6	139	298
ZZ-7	330426	2619675	774	309	15	210	684
ZZ-11	330414	2618641	74	88	5	282	197
ZZ-15	330381	2617749	50	80	3	116	132
ZZ1-2	330618	2620817	142	110	5	306	268
ZZ1-4	330649	2620290	221	153	7	160	288
ZZ1-6	330643	2619786	716	522	6	234	729
ZZ1-8	330618	2619383	3177	951	46	393	2499
ZZ1-10	330638	2618872	7012	879	15	861	4470
ZZ1-12	330613	2618433	156	168	3	408	304
ZZ1-14	330712	2617961	81	110	5	240	191
ZZ2-3	330853	2620577	108	125	6	246	300
ZZ2-5	330899	2620137	173	131	6	150	251
ZZ2-7	330851	2619670	752	456	14	261	672
ZZ2-9	330851	2619180	1256	591	20	381	1086
ZZ2-11	330833	2618630	127	128	5	261	236
ZZ3-2	331071	2620815	185	99	4	276	188
ZZ3-4	331068	2620313	121	168	8	186	290
ZZ3-6	331060	2619818	105	168	6	150	214
ZZ3-8	331037	2619363	1125	558	36	558	1980
ZZ3-10	331029	2618889	5624	654	37	1071	1965
ZZ3-12	331021	2618431	105	66	4	145	225
ZZ3-14	331035	2617966	84	104	5	161	164
ZZ4-1	331280	2620972	193	100	4	240	124
ZZ4-3	331315	2620566	161	162	7	252	286
ZZ4-5	331298	2620120	130	140	5	151	208
ZZ4-7	331267	2619637	161	189	7	237	267
ZZ4-9	331265	2619173	321	225	8	210	287
ZZ4-11	331258	2618622	6866	807	40	948	2169
ZZ4-13	331259	2618194	83	144	6	303	227
ZZ4-15	331249	2617779	51	67	0	63	104
ZZ5-6	331485	2619831	173	101	4	174	190

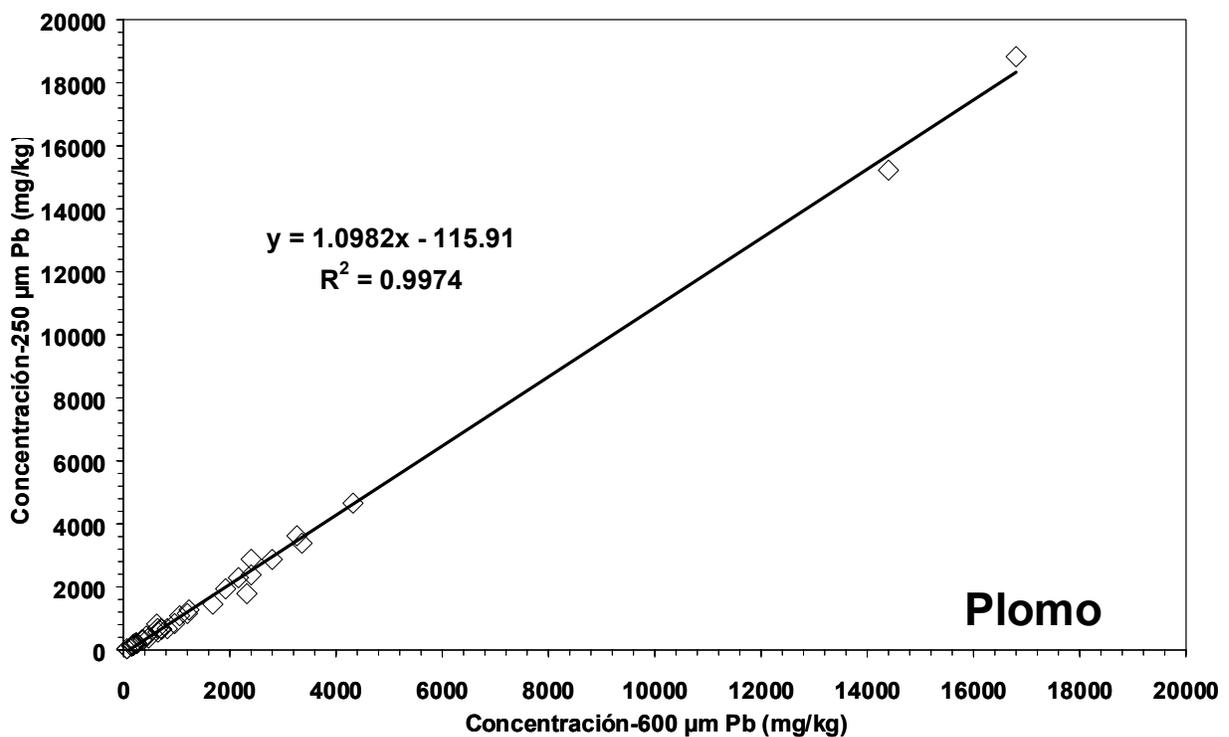
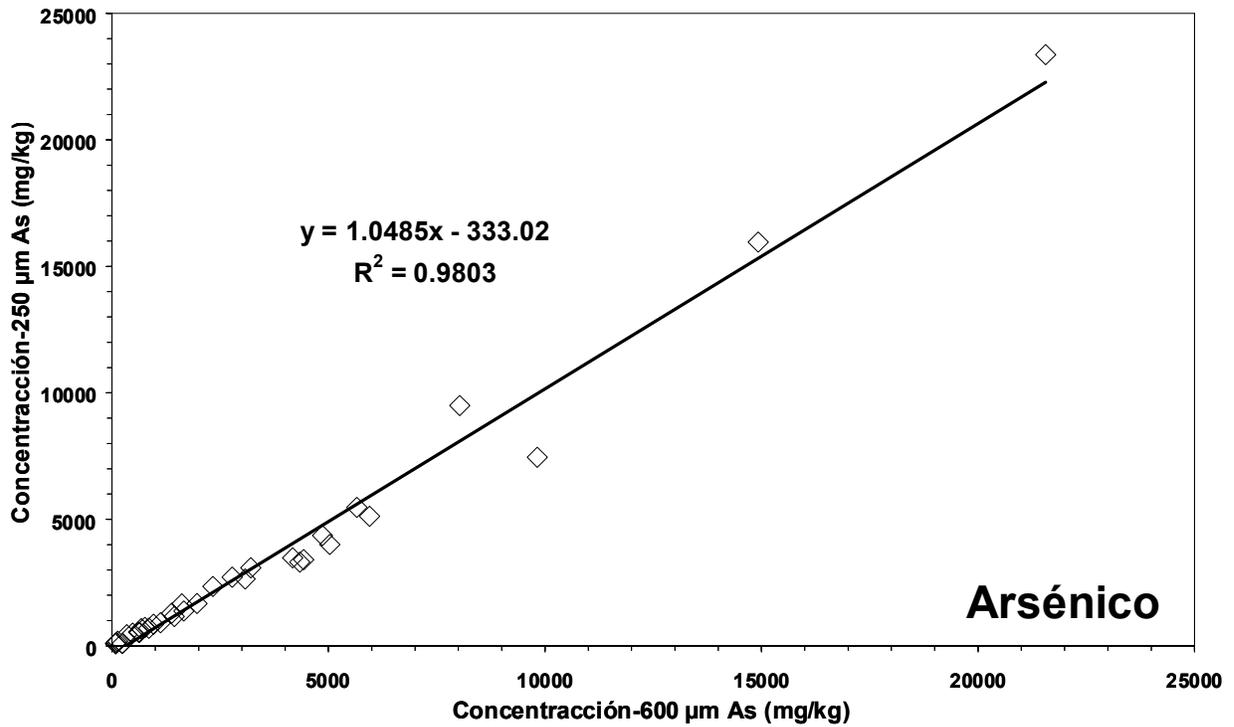
**ANEXO I. Continuación.**

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
<b>ZZ6-13</b>	331611	2618209	143	88	5	141	180
<b>ZZ6-15</b>	331642	2617716	103	162	5	123	213
<b>ZZ7-2</b>	331925	2620614	347	207	8	261	183
<b>ZZ7-4</b>	331833	2620304	218	101	5	300	211
<b>ZZ7-6</b>	331914	2619910	126	117	7	163	208
<b>ZZ7-8</b>	331941	2619371	577	315	13	306	564
<b>ZZ7-10</b>	331955	2618863	3104	714	35	600	1932
<b>ZZ7-12</b>	331931	2618473	70	69	4	113	130
<b>ZZ7-14</b>	331831	2617920	107	140	6	146	195
<b>ZZ8-1</b>	332133	2620978	159	97	4	195	110
<b>ZZ8-3</b>	332117	2620559	196	723	21	273	296
<b>ZZ8-5</b>	332134	2620067	242	1143	18	240	474
<b>ZZ8-7</b>	332109	2619643	460	456	14	261	594
<b>ZZ8-9</b>	332120	2619169	555	1290	11	192	319
<b>ZZ8-11</b>	332213	2618617	340	336	11	234	283
<b>ZZ8-13</b>	332103	2618157	228	543	17	291	332
<b>ZZ8-15</b>	332033	2617736	124	174	6	74	172
<b>Pptbco</b>	326701	2618600	547	246	18	285	975
<b>El Nuevo Carmen</b>	328399	2620323	145	141	5	87	240
<b>AC1</b>	326317	2618905	882	661	50	283	4686
<b>ZZ5-8</b>	331466	2619386	146	210	8	165	186
<b>ZZ5-10</b>	331474	2618918	2009	582	25	1092	1386
<b>ZZ5-12</b>	331429	2618426	113	147	6	246	196
<b>ZZ5-14</b>	331460	2617964	99	116	5	161	181
<b>ZZ6-1</b>	331714	2621004	129	177	6	243	150
<b>ZZ6-3</b>	331703	2620580	208	86	3	204	122
<b>ZZ6-5</b>	331701	2620109	186	146	7	167	238
<b>ZZ6-7</b>	331690	2619645	1096	267	16	294	801
<b>ZZ6-9</b>	331681	2619168	235	306	15	225	326
<b>ZZ6-11</b>	331644	2618642	2600	777	32	642	1446
<b>AC2</b>	326353	2618892	484	425	32	205	1998
<b>VP1</b>	326141	2619590	3693	348	91	3366	4596
<b>AC3</b>	326486	2620019	828	214	11	293	368
<b>CRM</b>	326932	2620322	1087	389	16	206	537
<b>JMn1</b>	328970	2619238	405	223	11	223	344
<b>JMn2</b>	328939	2619474	7844	1368	50	1098	2706
<b>M1</b>	331290	2618671	3889	592	38	1182	1680
<b>M2</b>	331594	2618726	5360	2214	68	936	2400
<b>M3</b>	333865	2618321	565	1236	19	267	559
<b>CB1</b>	338745	2618857	41	44	5	32	94
<b>CB2</b>	338784	2618869	34	41	5	33	100
<b>CB3</b>	338915	2618892	43	41	5	33	96
<b>AC4</b>	330610	2619436	500	328	16	276	536
<b>AC5</b>	330013	2619701	1095	606	24	1092	1092
<b>DAR2</b>	330645	2618989	5883	1320	174	1014	6660
<b>M4</b>	331576	2618883	556	432	14	296	339
<b>M5</b>	331696	2618940	7354	1122	53	1116	2448
<b>M6</b>	331739	2618979	4020	1956	62	1098	3180
<b>Ojo de agua</b>	332443	2620362	315	1698	23	565	574
<b>Florida</b>	332413	2619021	463	1206	22	277	322

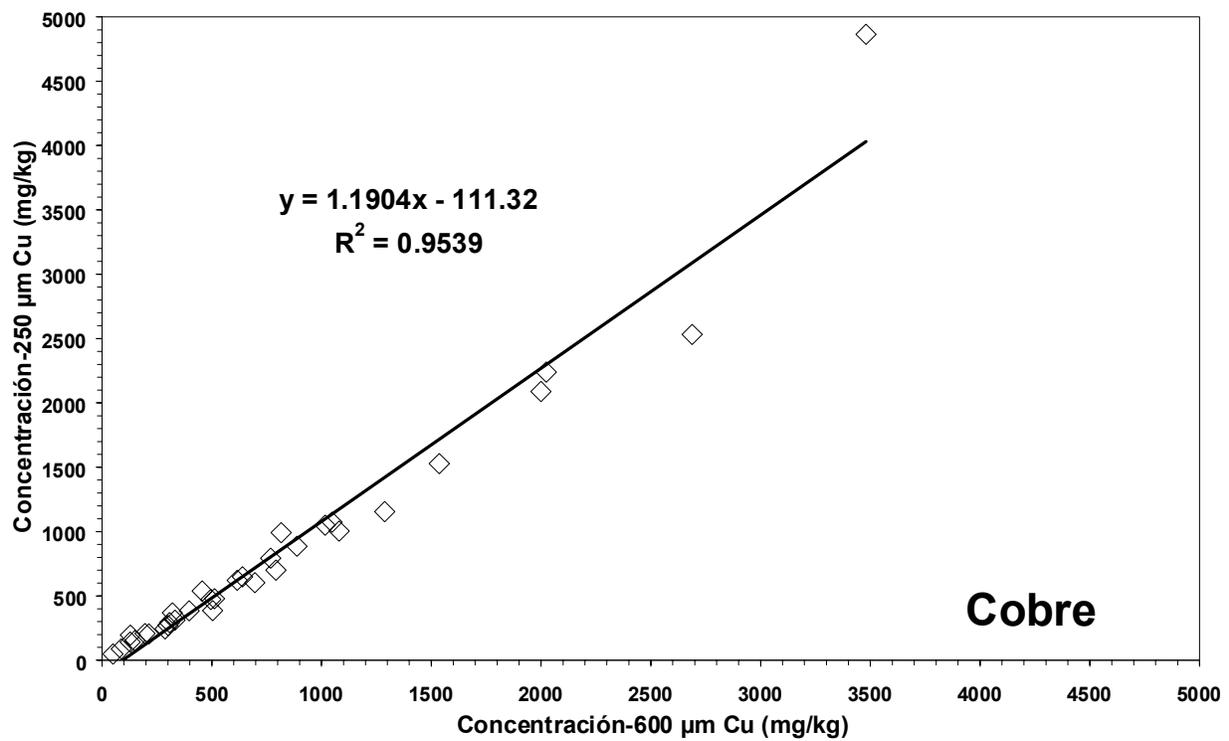
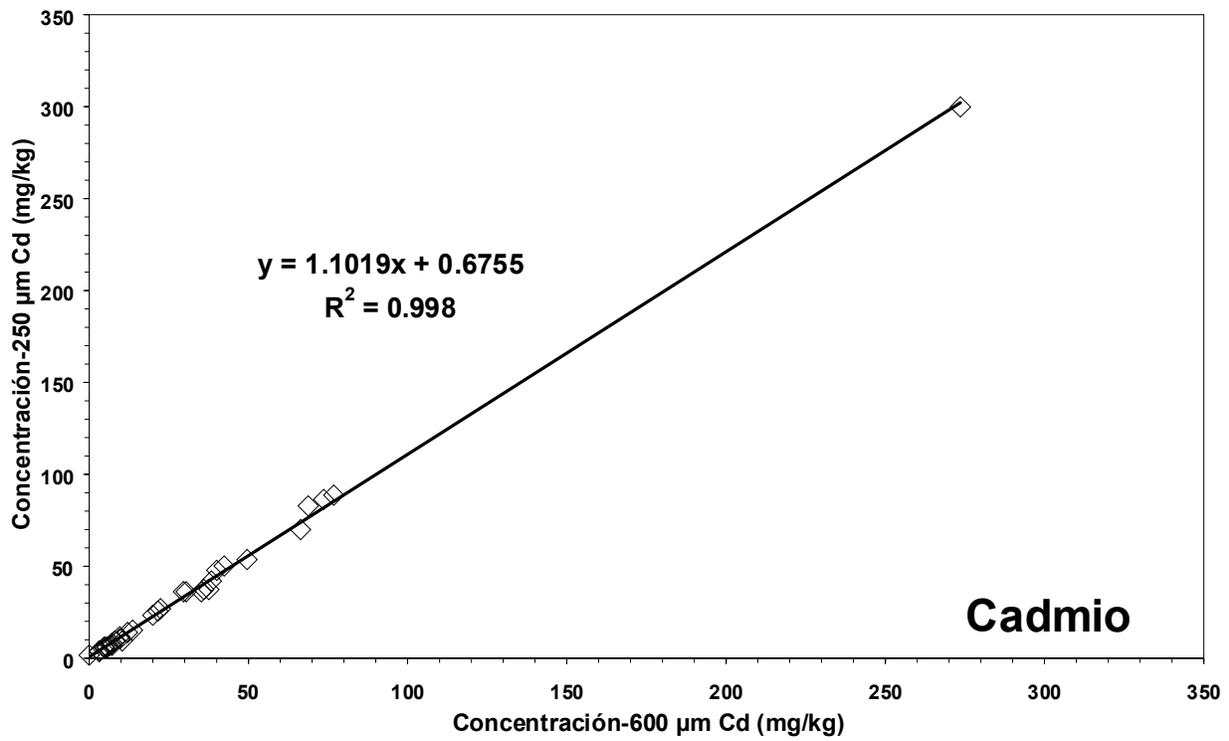
**ANEXO I.** Continuación.

Muestra	X	Y	As	Pb	Cd	Cu	Zn
	metros		mg/Kg				
<b>Escorias2</b>	332775	2618457	529	1338	43	390	586
<b>LP1</b>	337364	2618552	761	828	28	660	1410
<b>LP3</b>	337238	2618449	1476	654	27	558	1080
<b>AC Carbonera</b>	335459	2618968	247	1800	17	141	486
<b>Carb 1</b>	335504	2618967	90	426	11	62	204
<b>Carb 3</b>	334180	2618099	229	1158	17	276	492
<b>Carb 2</b>	335169	2618860	76	432	9	56	175
<b>Carb 4</b>	335056	2617634	874	750	21	319	816
<b>Carb 5</b>	335138	2617928	1356	1512	40	642	1722
<b>Carb 6</b>	335469	2617823	729	894	23	390	912
<b>Bio-1</b>	324851	2619590	134	208	4	128	246
<b>Bio-3</b>	325035	2619102	2776	1920	50	307	2392
<b>Bio-4</b>	324959	2618641	1439	624	12	504	832
<b>Bio-6</b>	325427	2618629	851	368	10	496	454
<b>Bio-7</b>	325028	2618948	5032	824	20	1536	1096
<b>Bio-8</b>	325169	2619097	1120	2800	10	214	856
<b>Bio-9</b>	325511	2619539	3208	4320	42	616	2792
<b>Bio-11</b>	325474	2619499	675	640	10	321	588
<b>Bio-12</b>	325581	2619421	1613	2400	22	792	1216
<b>Bio-13</b>	326283	2619194	4862	720	38	2688	2112
<b>Bio-14</b>	326145	2618968	1963	1056	274	1048	12971
<b>Bio-15</b>	326191	2619525	4175	3360	74	3480	4216
<b>Bio-16</b>	326127	2619652	2330	2160	40	2024	2216
<b>Bio-17</b>	326995	2619952	3074	432	14	1080	760
<b>Bio-18</b>	327136	2620135	761	184	6	196	298
<b>Bio-19</b>	327265	2620016	1379	152	6	640	318
<b>Bio-20</b>	327250	2619940	962	184	6	456	297
<b>Bio-21</b>	327267	2619930	1662	248	8	1288	447
<b>Bio-23</b>	330621	2618925	14923	2320	30	816	2184
<b>Bio-24</b>	331319	2618695	9822	704	22	333	1264
<b>Bio-25</b>	331814	2618932	4335	1200	38	888	2032
<b>Bio-26</b>	331970	2617962	103	240	9	150	241
<b>Bio-27</b>	332008	2617783	239	63.2	6	50	113
<b>Bio-28</b>	332444	2618996	636	648	11	287	303
<b>Bio-29</b>	332496	2618322	614	472	6	300	278
<b>Bio-30</b>	332946	2618295	342	1232	30	397	594
<b>Bio-31</b>	332876	2617333	85	344	7	88	243
<b>Bio-32</b>	335112	2617615	5653	1680	35	696	2128
<b>MF-2</b>	332751	2617728	565	336	18	160	287
<b>MF-3</b>	332940	2617782	125	156	13	98	254
<b>MF-4</b>	332981	2618295	884	1330	46	286	754
<b>MF-5</b>	333189	2618832	4923	4118	63	1050	2858
<b>MF-5a</b>	333135	2618831	3990	6429	64	852	2800
<b>MF-6</b>	333296	2619181	39	84	12	21	96
<b>MF-7</b>	332462	2619353	230	604	25	235	473
<b>MF-8</b>	332451	2618290	608	833	39	278	485
<b>MF-9</b>	332725	2618290	474	288	16	175	257
<b>MF-10</b>	332395	2618087	3218	4760	120	207	1703
<b>MF-12</b>	332461	2618085	1075	1272	56	772	1913
<b>MF-13</b>	332509	2618155	2115	3022	107	582	2018

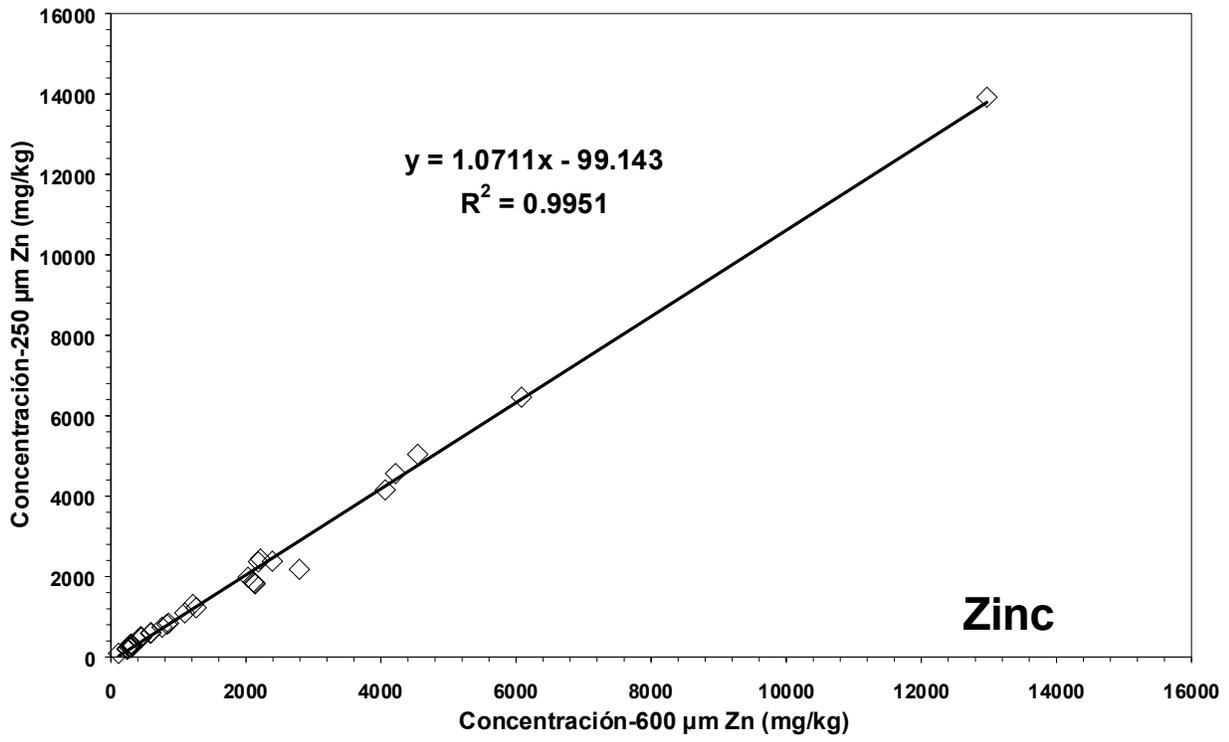
**ANEXO II.** Correlaciones de la concentración de arsénico, plomo, cadmio, cobre y zinc (mg/kg) en las fracciones 600  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  de suelo. N=32.



**ANEXO II.** Continuación.

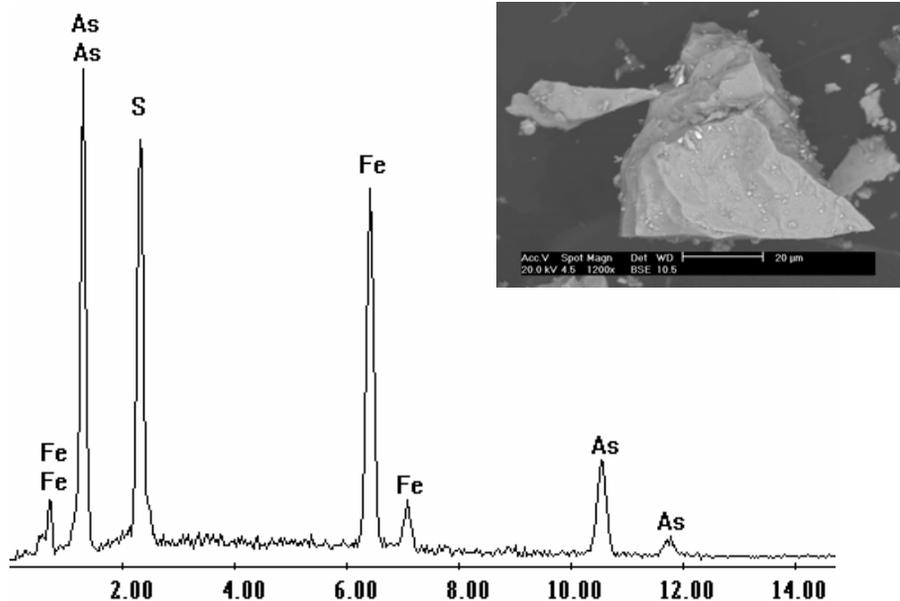


**ANEXO II.** Continuación.

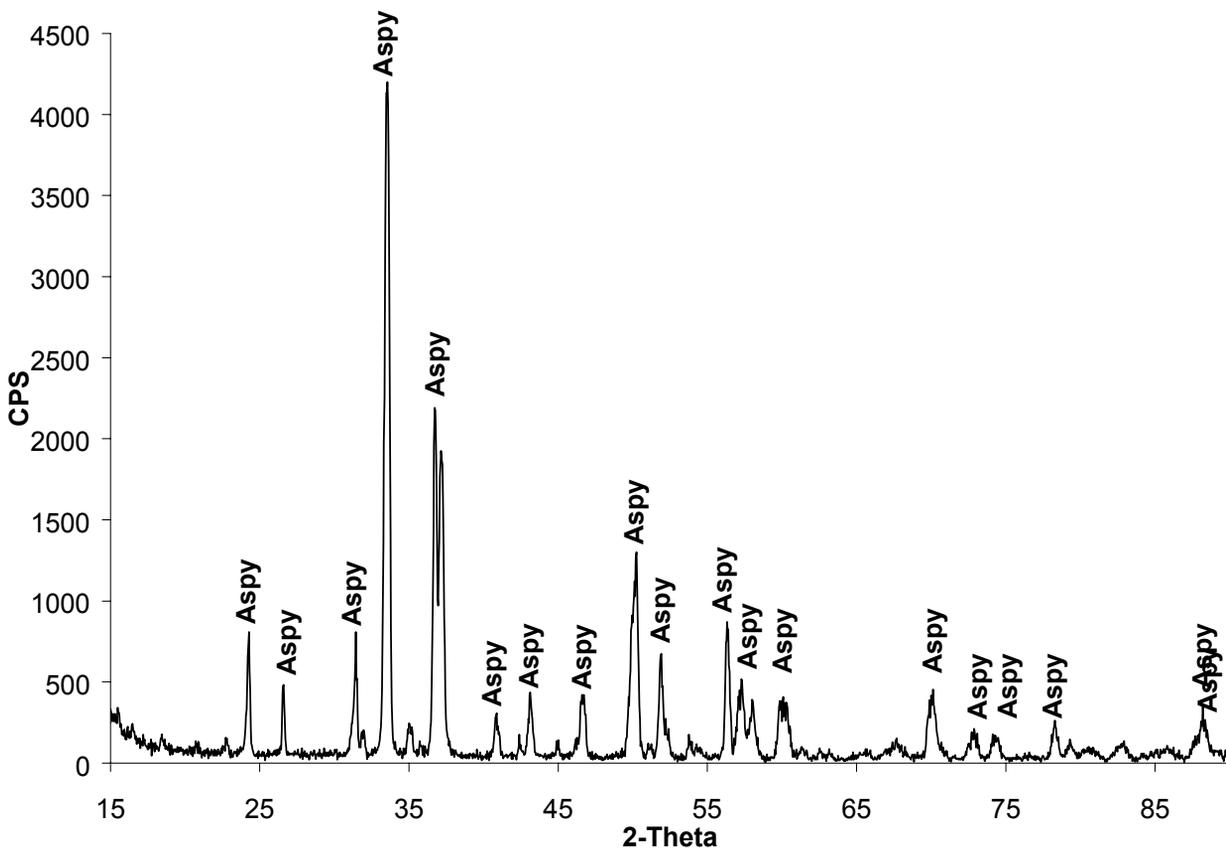


**ANEXO III.** Caracterización por MEB y DRX de especies minerales y compuestos grado reactivo y sintetizados en laboratorio de fases químicas de As y Pb empleadas en la determinación de bioaccesibilidad en suelos enriquecidos.

### ARSENOPIRITA (FeAsS)

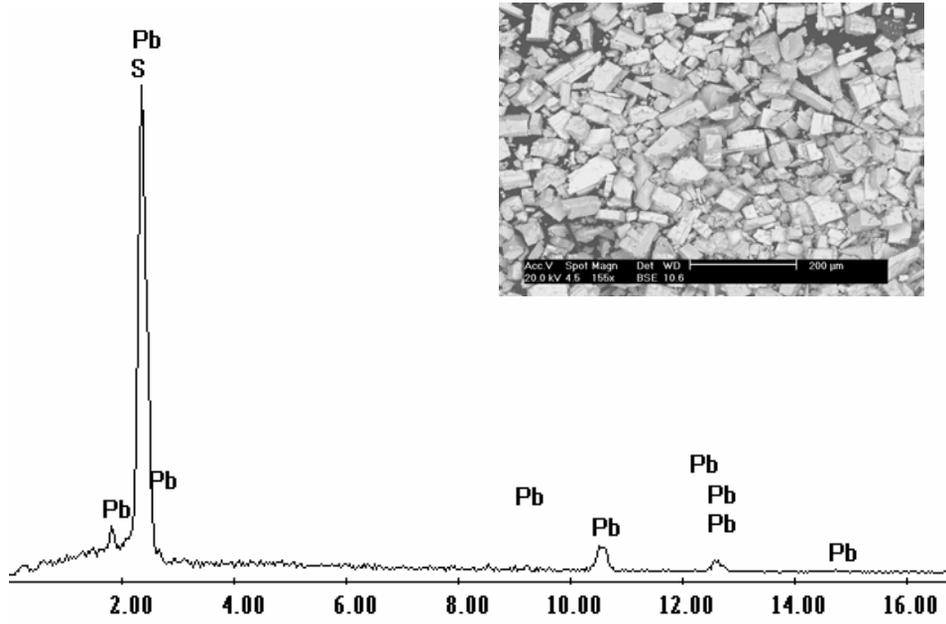


Espectro de análisis puntual por EDS

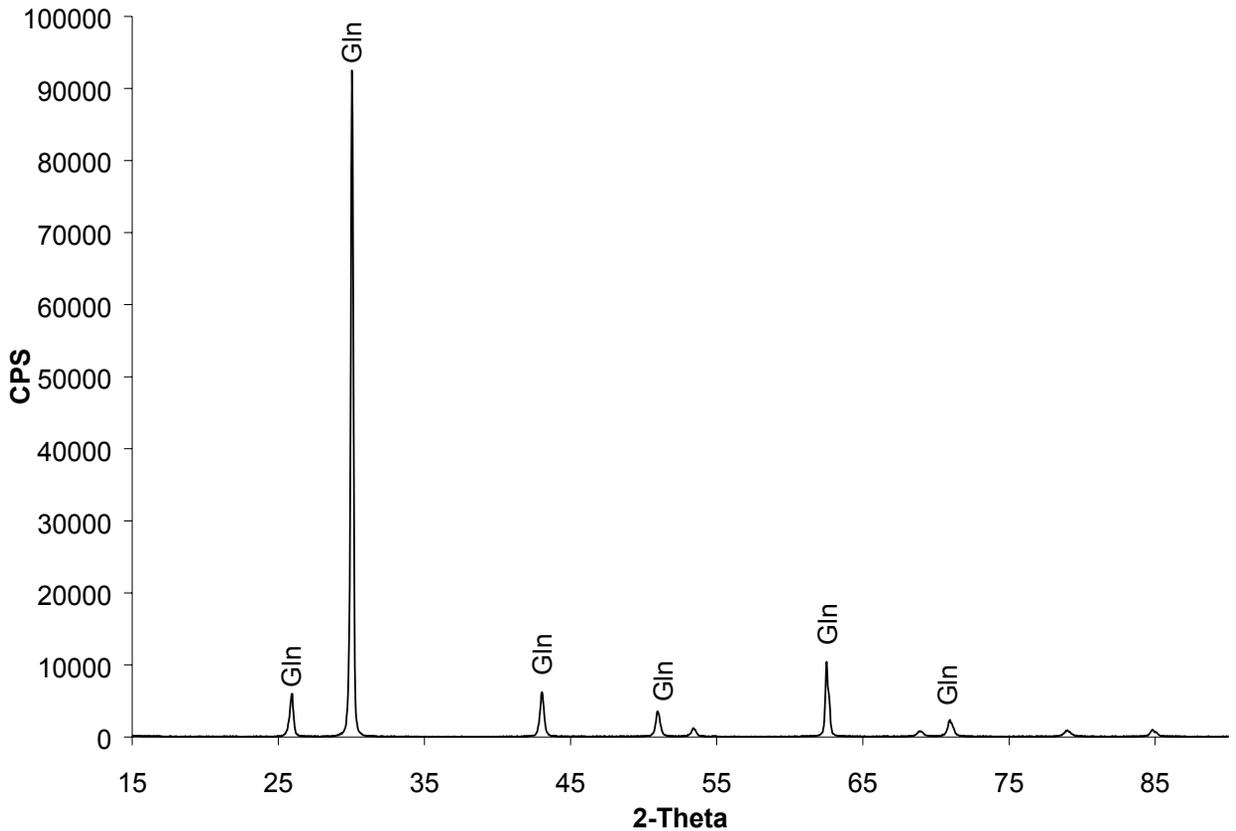


Difractograma de rayos X

GALENA (PbS)

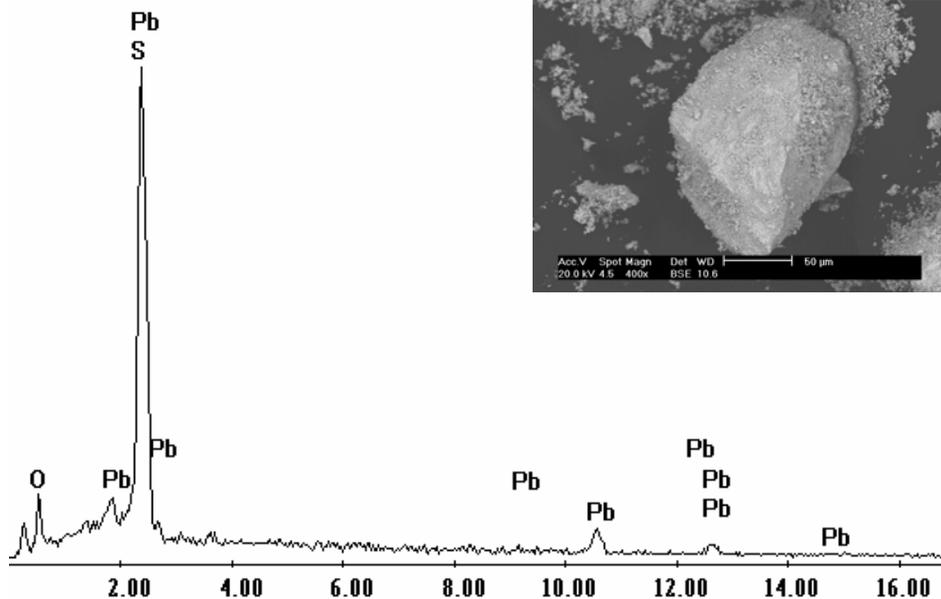


Espectro de análisis puntual por EDS

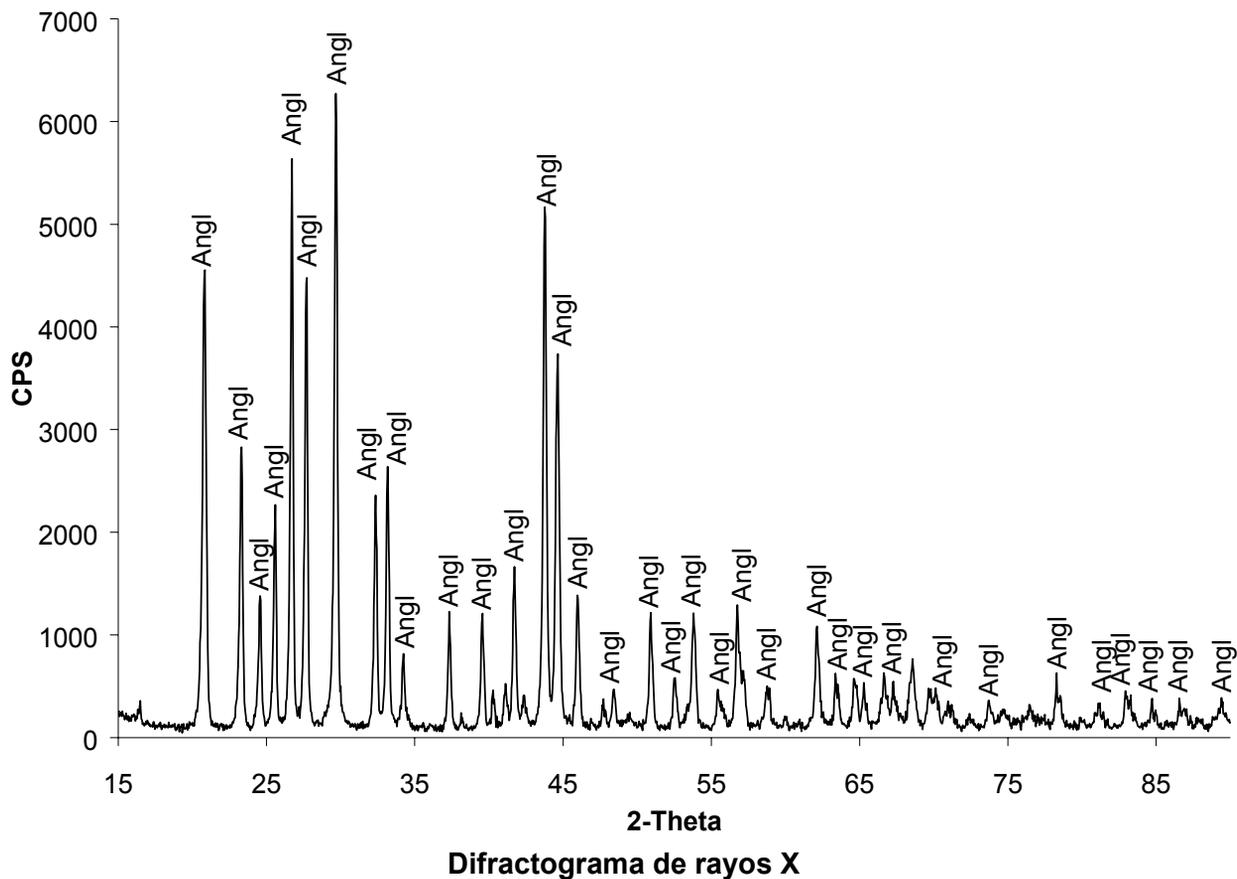


Difractograma de rayos X

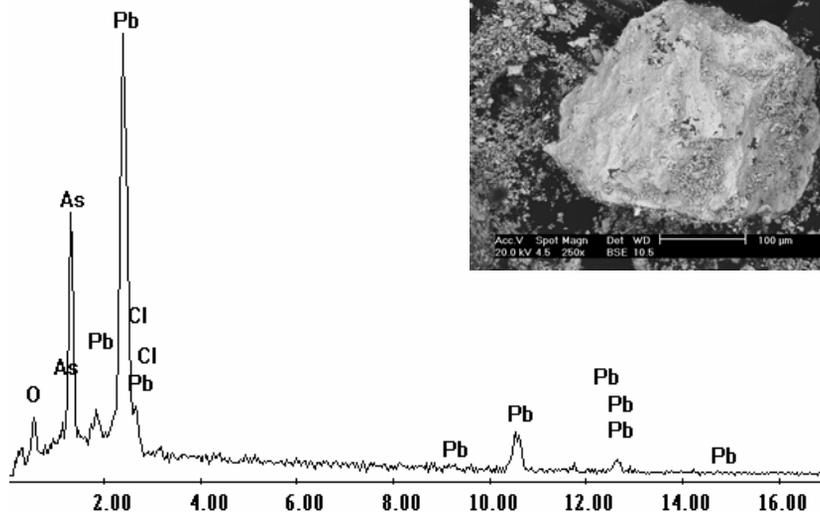
ANGLESITA (PbSO<sub>4</sub>)



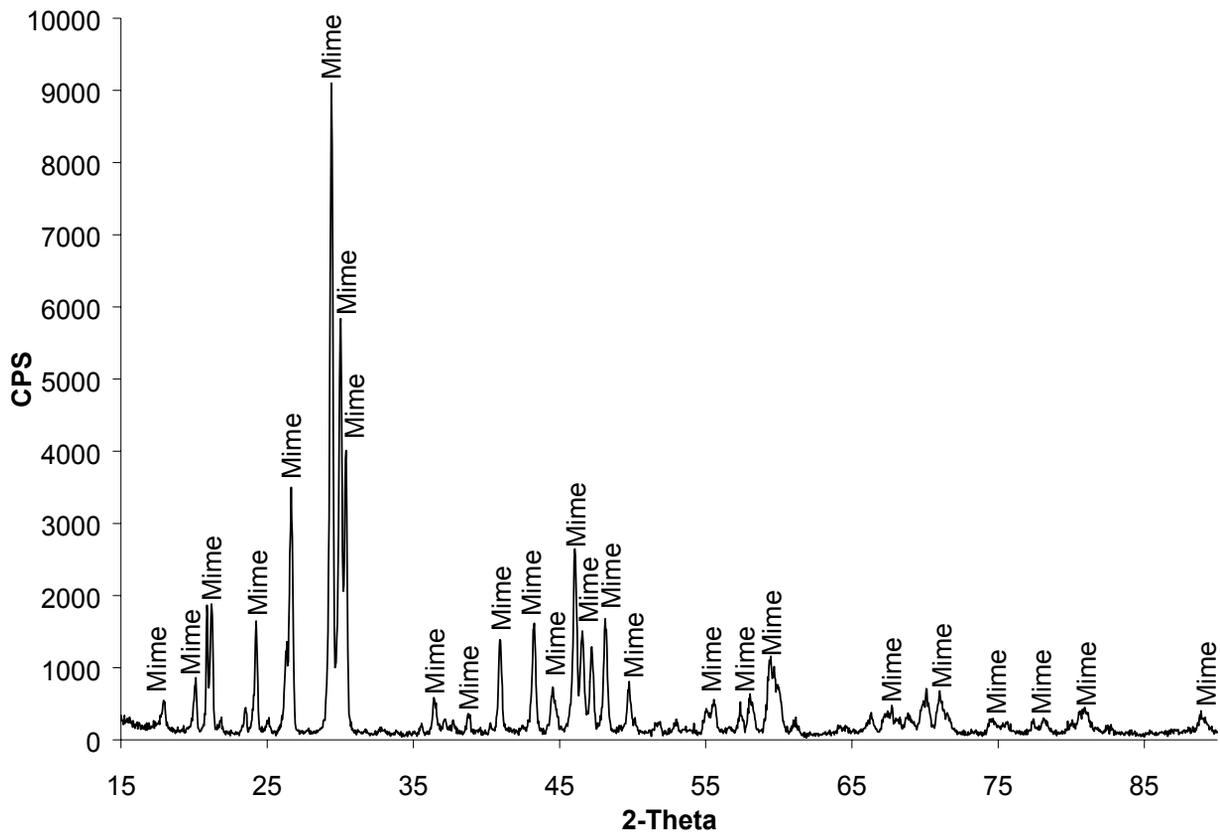
Espectro de análisis puntual por EDS



MIMETITA ( $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ )

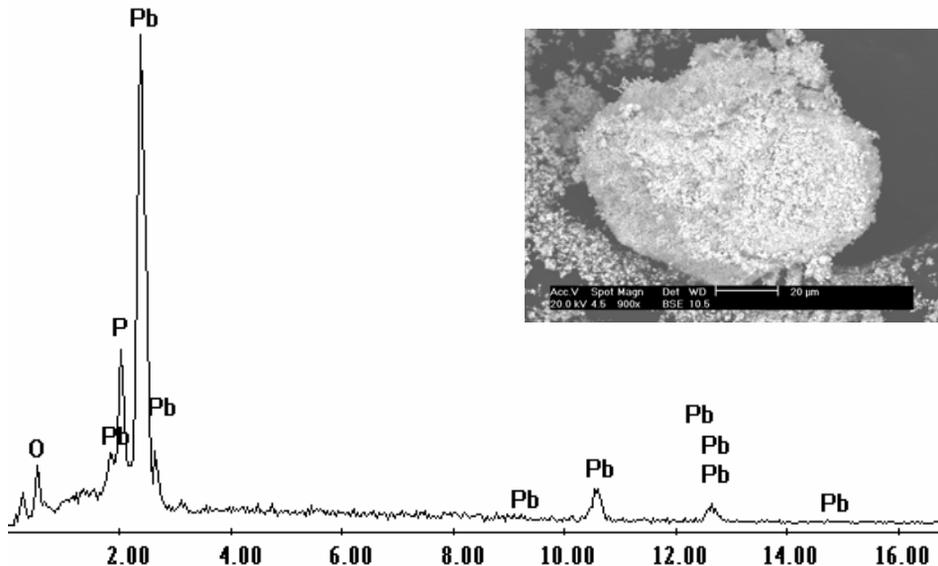


Espectro de análisis puntual por EDS

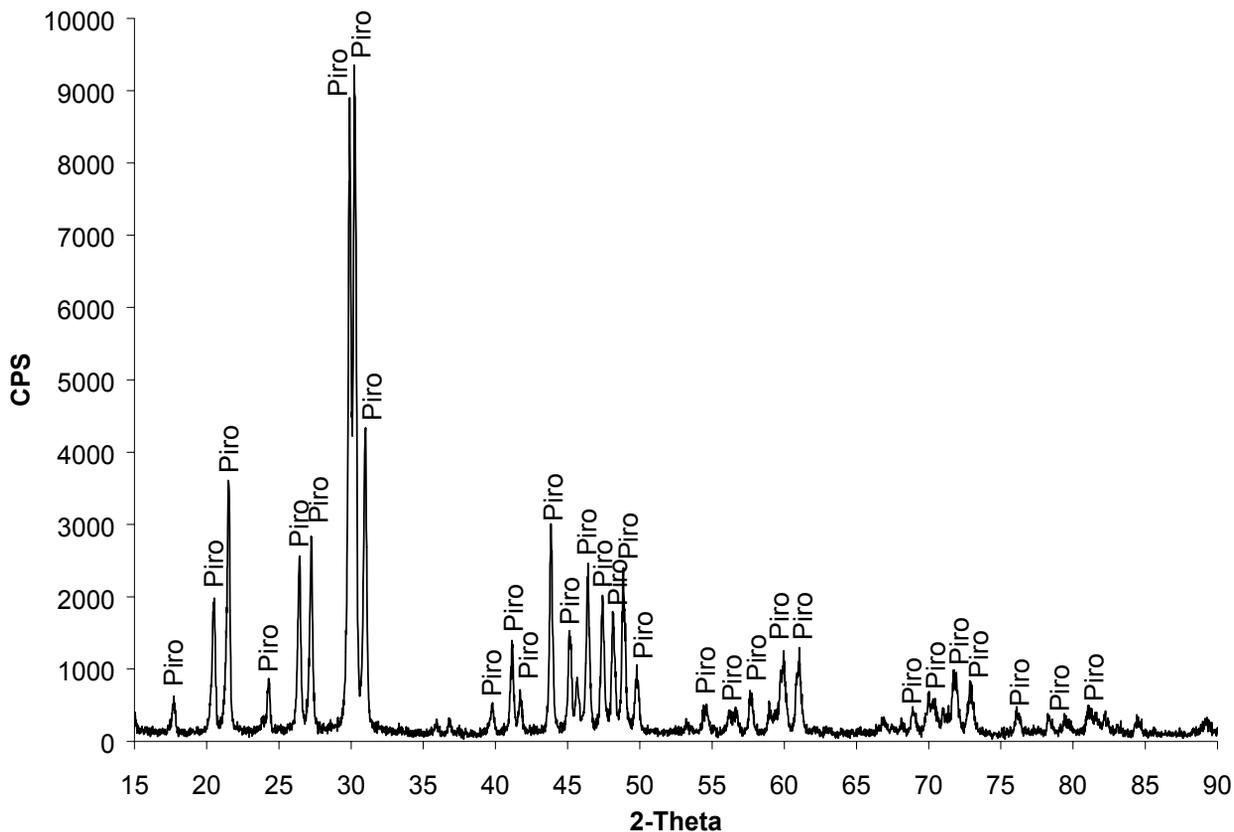


Difractograma de rayos X

PIROMORFITA ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ )

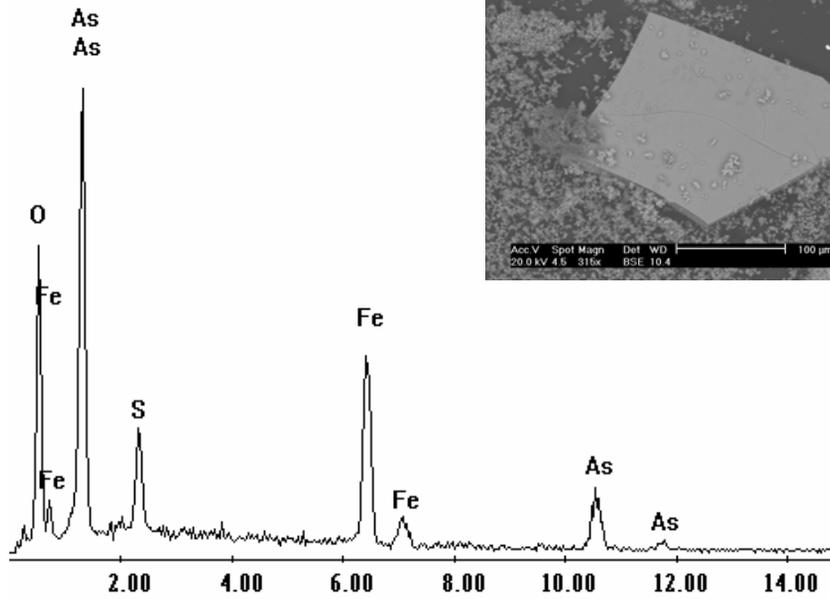


Espectro de análisis puntual por EDS



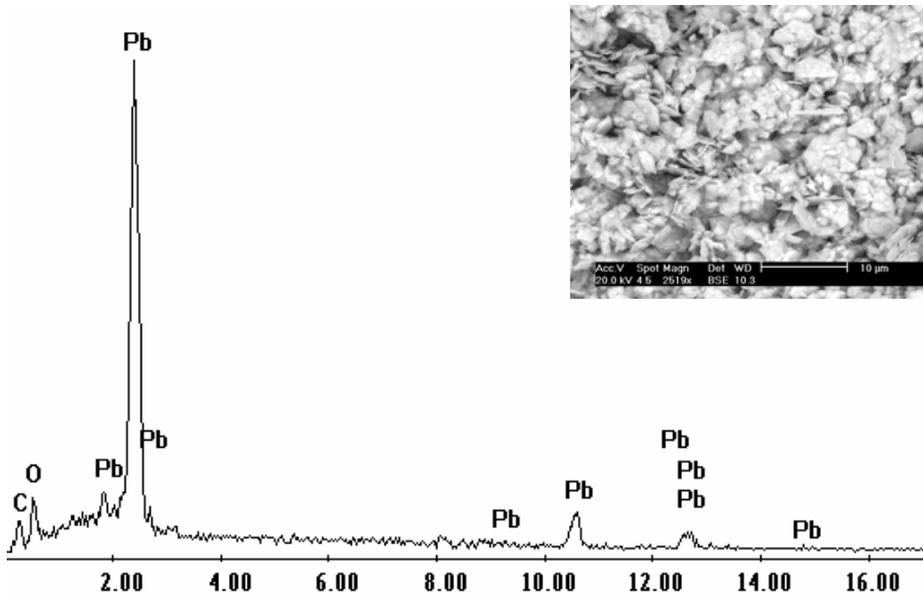
Difractograma de rayos X

**Arseniato férrico ( $\text{FeAsO}_4$ )**



**Espectro de análisis puntual por EDS**

**Carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ )**



**Espectro de análisis puntual por EDS**

**ANEXO IV.** Comparación de los niveles medios de PbB y el porcentaje de niños con niveles de PbB superiores a 10 µg/dL obtenidos por el modelo IEUBK utilizando tasas de ingestión de suelo de 200 mg/día y 350 mg/día contra resultados reportados de un monitoreo biológico realizado en niños del área de estudio

Sitio	Pb (mg/kg) <sup>2</sup>	IEUBK 200 mg/día <sup>3</sup>		IEUBK 350 mg/día <sup>4</sup>		Monitoreo biológico <sup>5</sup>	
		PbB (µg/dL)	%>10 µg/dL	PbB (µg/dL)	%>10 µg/dL	PbB (µg/dL)	%>10 µg/dL
Villa de la Paz	630	11.01	58	14.90	80	10.34	58
Col. Real de Minas	252	6.65	19	9.00	41	6.37	17
Matehuala <sup>1</sup>	630	12.80	70	17.98	88	8.56	44

<sup>1</sup> Incluye las áreas Matehuala Jales (MJ) y Matehuala Fundación (MF)

<sup>2</sup> Concentración promedio para cada sitio

<sup>3</sup> Tasa de ingesta recomendada por la USEPA (USEPA, 2002a)

<sup>4</sup> Tasa de ingesta estimada para una población infantil expuesta a suelo contaminado por una planta metalúrgica (Batres y col., 1995)

<sup>5</sup> Resultados reportados para población infantil de Villa de la Paz (n=69), Col. Real de Minas (n=106) y Matehuala (n=82) (Díaz-Barriga, 1999).

**ANEXO V.** Ubicación geográfica, CR por exposición a As y niveles de PbB estimados para muestras de suelo superficial empleadas para la generación de mapas de riesgo por los métodos kriging ordinario y probabilístico empleando el programa ArcView 9.0.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>B1</b>	324008	2623872	0.03	2.9
<b>B3</b>	324299	2621447	0.75	4.2
<b>B5</b>	324176	2619270	0.10	6.3
<b>C2</b>	324696	2622679	0.07	3.3
<b>D1</b>	326450	2623904	0.09	2.6
<b>D3</b>	326416	2621765	0.27	3.9
<b>D7</b>	326357	2617074	0.04	3.0
<b>Nazarios A</b>	325968	2623421	0.08	2.7
<b>Nazarios B</b>	325869	2622899	0.20	3.0
<b>AA3</b>	324819	2620639	0.11	6.5
<b>AA5</b>	324845	2620196	0.07	4.6
<b>AA7</b>	324825	2619726	0.12	6.1
<b>AA9</b>	324833	2619252	1.12	23.3
<b>AA11</b>	324810	2618698	0.28	9.5
<b>AA13</b>	324793	2618271	0.16	4.2
<b>BB2</b>	325124	2620842	0.05	4.4
<b>BB4</b>	325113	2620356	0.03	4.2
<b>BB6</b>	325111	2619931	0.12	5.6
<b>BB8</b>	325108	2619458	1.47	3.8
<b>BB10</b>	325102	2618956	0.65	13.5
<b>BB12</b>	325085	2618498	0.81	13.5
<b>CC1</b>	325376	2621048	0.09	4.3
<b>CC3</b>	325363	2620657	0.16	6.1
<b>CC5</b>	325315	2620203	0.08	5.6
<b>CC7</b>	325321	2619713	0.58	36.1
<b>CC9</b>	325283	2619212	0.48	14.1
<b>CC11</b>	325294	2618662	0.65	14.4
<b>CC13</b>	325337	2618273	0.29	6.5
<b>CC15</b>	325289	2617819	0.11	5.7
<b>DD2</b>	325635	2620903	0.24	5.7
<b>DD4</b>	325626	2620353	0.07	4.8
<b>DD6</b>	325515	2619899	0.16	9.5
<b>DD8</b>	325637	2619399	0.68	19.1
<b>DD10</b>	325526	2618880	0.28	7.6
<b>DD14</b>	325521	2618034	0.22	6.4
<b>EE1</b>	325830	2621046	0.18	4.2
<b>EE3</b>	325805	2620658	0.22	7.7
<b>EE5</b>	325748	2620194	0.15	6.1
<b>EE7</b>	325734	2619724	1.25	7.3
<b>EE11</b>	325747	2618653	1.01	10.7
<b>EE13</b>	325864	2618261	0.29	7.5
<b>EE15</b>	325726	2617817	0.17	5.5
<b>FF2</b>	325969	2620890	0.22	4.0
<b>FF4</b>	326173	2620383	0.76	14.0
<b>FF6</b>	325955	2619909	10.14	25.6
<b>FF8</b>	325947	2619481	2.78	20.2
<b>FF10</b>	326031	2618942	1.39	16.4
<b>FF12</b>	325918	2618491	0.21	5.7
<b>FF14</b>	325921	2618023	0.26	6.0
<b>GG1</b>	326195	2621044	0.30	5.0

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>GG1</b>	326195	2621044	0.45	5.0
<b>GG3</b>	326369	2620636	1.99	5.7
<b>GG5</b>	326188	2620201	2.74	11.8
<b>GG7</b>	326211	2619549	10.07	30.5
<b>GG9</b>	326269	2619204	0.21	19.7
<b>GG11</b>	326155	2618676	0.16	7.2
<b>GG13</b>	326159	2618273	0.64	5.6
<b>HH2</b>	326385	2620854	1.50	6.5
<b>HH4</b>	326578	2620341	1.82	7.3
<b>HH6</b>	326394	2619910	1.07	10.6
<b>HH10</b>	326172	2618922	0.19	10.8
<b>HH12</b>	326382	2618461	0.09	4.9
<b>HH14</b>	326371	2618018	0.30	4.4
<b>II1</b>	326614	2621030	0.92	5.2
<b>II3</b>	326757	2620638	2.19	5.7
<b>II5</b>	326751	2620173	8.40	7.1
<b>II9</b>	326595	2619194	0.37	13.0
<b>II11</b>	326581	2618926	0.42	7.9
<b>II13</b>	326570	2618234	0.32	7.6
<b>II15</b>	326564	2618016	0.87	5.7
<b>JJ10</b>	326785	2618924	0.20	10.9
<b>JJ12</b>	326779	2618490	0.30	4.7
<b>KK11</b>	327139	2618683	0.33	6.0
<b>KK13</b>	327007	2618306	0.18	5.4
<b>KK15</b>	326987	2617863	0.62	5.1
<b>LL10</b>	327193	2618913	0.37	5.3
<b>LL12</b>	327190	2618457	0.16	5.2
<b>LL14</b>	327217	2618134	0.73	4.2
<b>MM11</b>	327422	2618658	0.27	6.6
<b>MM13</b>	327434	2618248	1.40	3.9
<b>NN10</b>	327660	2618916	0.42	11.5
<b>NN12</b>	327646	2618477	0.36	4.0
<b>NN14</b>	327635	2618031	0.46	5.6
<b>Pptbco</b>	326701	2618600	0.75	5.8
<b>AC1</b>	326317	2618905	0.41	11.4
<b>AC2</b>	326353	2618892	3.14	8.4
<b>VP1</b>	326141	2619590	0.70	7.3
<b>AC3</b>	326486	2620019	0.11	5.3
<b>Bio-1</b>	324851	2619590	2.36	5.2
<b>Bio-3</b>	325035	2619102	1.22	23.3
<b>Bio-4</b>	324959	2618641	0.72	10.9
<b>Bio-6</b>	325427	2618629	4.28	7.6
<b>Bio-7</b>	325028	2618948	0.95	13.3
<b>Bio-8</b>	325169	2619097	2.73	29.4
<b>Bio-9</b>	325511	2619539	0.57	37.8
<b>Bio-11</b>	325474	2619499	1.37	11.1
<b>Bio-12</b>	325581	2619421	4.13	26.8
<b>Bio-13</b>	326283	2619194	1.67	12.1
<b>Bio-14</b>	326145	2618968	3.55	15.8
<b>Bio-15</b>	326191	2619525	1.98	32.7

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>Bio-16</b>	326127	2619652	0.08	25.1
<b>E2</b>	327428	2622785	0.27	3.3
<b>JJ2</b>	326819	2620852	0.14	5
<b>JJ4</b>	327020	2620355	0.49	5.4
<b>JJ6</b>	327051	2619871	0.15	8.9
<b>KK1</b>	327036	2621037	0.50	5.7
<b>KK3</b>	327034	2620625	0.68	6.3
<b>KK5</b>	327007	2620219	0.44	6.5
<b>LL2</b>	327244	2620853	0.25	6.3
<b>LL4</b>	327246	2620343	0.15	6.1
<b>LL6</b>	327241	2619918	0.10	4.5
<b>MM1</b>	327461	2621038	0.13	4.5
<b>MM3</b>	327459	2620626	0.20	6.3
<b>MM5</b>	327451	2620180	0.09	6.1
<b>NN2</b>	327646	2620849	0.08	4.8
<b>NN4</b>	327688	2620322	0.35	7.2
<b>NN6</b>	327658	2619962	0.40	13.3
<b>CRM</b>	326932	2620322	1.13	9.0
<b>Bio-17</b>	326995	2619952	0.28	9.6
<b>Bio-18</b>	327136	2620135	0.51	5.4
<b>Bio-19</b>	327265	2620016	0.35	4.8
<b>Bio-20</b>	327250	2619940	0.61	5.4
<b>Bio-21</b>	327267	2619930	0.06	6.6
<b>SATA</b>	328437	2621605	0.08	3.1
<b>SATB</b>	328437	2621385	0.06	3.1
<b>F1</b>	328596	2623811	0.17	2.8
<b>F3</b>	328361	2621609	0.12	4.0
<b>ÑÑ1</b>	327901	2621049	0.10	4.8
<b>ÑÑ3</b>	327887	2620618	0.20	6.5
<b>ÑÑ5</b>	327873	2620166	0.16	15.9
<b>OO2</b>	328074	2620847	0.31	12.1
<b>OO4</b>	328088	2620336	0.58	38.2
<b>OO6</b>	328088	2619884	0.17	11.6
<b>PP3</b>	328298	2620607	0.36	15.4
<b>QQ2</b>	328522	2620851	0.21	6.3
<b>QQ4</b>	328540	2620278	0.53	5.3
<b>QQ6</b>	328479	2619885	0.10	14.8
<b>El Nuevo Carmen</b>	328399	2620323	0.09	4.8
<b>F7</b>	328795	2617586	0.05	3.1
<b>G2</b>	329756	2622440	0.57	2.8
<b>ÑÑ11</b>	327813	2618659	0.09	10.0
<b>ÑÑ13</b>	327837	2618278	0.09	20.0
<b>ÑÑ15</b>	327856	2617776	0.64	13.8
<b>OO10</b>	328074	2618918	0.17	11.3
<b>OO12</b>	328108	2618462	0.26	4.9
<b>OO14</b>	328058	2618038	2.75	4.7
<b>PP9</b>	328295	2619189	0.61	13.7
<b>PP11</b>	328283	2618648	0.37	9.0
<b>PP13</b>	328244	2618236	0.25	5.6
<b>PP15</b>	328293	2617808	0.37	4.7

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
QQ10	328499	2618922	0.20	5.0
QQ12	328491	2618457	0.30	3.9
QQ14	328446	2618073	0.18	5.8
RR1	328756	2620986	0.16	4.0
RR3	328732	2620627	0.26	4.5
RR5	328732	2620153	0.52	8.6
RR9	328735	2619205	0.29	6.2
RR11	328706	2618658	0.09	4.2
RR15	328695	2617766	0.13	3.8
SS2	328952	2620846	0.12	3.4
SS4	328932	2620332	0.29	3.6
SS6	328952	2619873	3.29	6.7
SS10	328916	2618923	0.17	23.1
SS12	328913	2618449	0.23	4.2
SS14	328943	2618086	0.11	4.8
TT1	329175	2621006	0.13	3.4
TT3	329151	2620606	0.92	3.8
TT5	329154	2620129	2.53	9.3
TT7	329199	2619661	0.44	12.4
TT9	329035	2619168	0.19	5.3
TT11	329145	2618662	0.29	4.7
TT13	329137	2618222	0.14	5.2
TT15	329131	2617761	0.16	3.7
UU2	329340	2620826	0.13	3.8
UU4	329397	2620320	0.24	4.6
UU6	329371	2619865	0.72	4.2
UU8	329389	2619431	0.17	9.5
UU10	329335	2618906	0.15	4.7
UU12	329372	2618450	0.17	3.5
UU14	329341	2617986	0.19	4.4
VV1	329575	2621001	0.15	3.2
VV3	329570	2620623	0.21	3.8
VV5	329533	2620082	0.14	3.9
VV7	329562	2619663	0.13	3.4
VV11	329558	2618648	0.18	3.7
VV13	329545	2618230	0.12	4.1
VV15	329551	2617759	0.14	3.6
WW2	329802	2620829	0.10	3.2
WW4	329813	2620312	0.19	3.9
WW6	329815	2619771	3.02	3.4
WW8	329771	2619375	0.18	12.8
WW10	329765	2618907	0.08	4.9
WW12	329771	2618430	0.19	3.2
WW14	329805	2617968	0.16	3.8
XX1	330011	2620999	0.16	3.3
XX3	330001	2620599	0.13	3.8
XX5	329998	2620141	0.38	3.8
XX7	330024	2619667	0.27	8.4
XX9	329987	2619160	0.14	5.3
XX11	329978	2618631	0.19	3.3

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>XX13</b>	329978	2618203	0.10	4.0
<b>XX15</b>	329979	2617782	0.11	3.6
<b>YY2</b>	330227	2620846	0.13	2.8
<b>YY4</b>	330173	2620311	0.18	3.8
<b>YY6</b>	330170	2619850	0.43	3.7
<b>YY8</b>	330207	2619360	0.13	5.4
<b>YY10</b>	330199	2618893	0.10	4.5
<b>YY12</b>	330182	2618438	0.10	3.7
<b>YY14</b>	330181	2618068	0.17	3.7
<b>ZZ-1</b>	330439	2621003	0.11	3.2
<b>ZZ-3</b>	330437	2620597	0.13	3.2
<b>ZZ-5</b>	330409	2620121	0.59	4.0
<b>ZZ-7</b>	330426	2619675	0.06	5.8
<b>ZZ-11</b>	330414	2618641	0.04	3.0
<b>ZZ-15</b>	330381	2617749	0.11	2.9
<b>ZZ1-2</b>	330618	2620817	0.17	3.3
<b>ZZ1-4</b>	330649	2620290	0.54	3.8
<b>ZZ1-6</b>	330643	2619786	2.40	8.2
<b>ZZ1-8</b>	330618	2619383	5.30	12.6
<b>ZZ1-10</b>	330638	2618872	0.12	11.9
<b>ZZ1-12</b>	330613	2618433	0.06	4.0
<b>ZZ1-14</b>	330712	2617961	4.45	3.3
<b>DAR2</b>	330645	2618989	0.38	15.7
<b>AC4</b>	330610	2619436	0.83	6.0
<b>AC5</b>	330013	2619701	0.31	9.1
<b>JMn1</b>	328970	2619238	5.93	4.7
<b>JMn2</b>	328939	2619474	11.28	16.1
<b>Bio-23</b>	330621	2618925	0.50	22.8
<b>SRA</b>	330969	2621508	0.57	3.6
<b>SRB</b>	330968	2621437	0.16	4.1
<b>SJTA</b>	331684	2623113	0.19	3.2
<b>SJTB</b>	330911	2623125	0.35	3.3
<b>H1</b>	330788	2623480	0.53	2.8
<b>H3</b>	330834	2621645	0.13	3.4
<b>H7</b>	330876	2617221	0.30	3.5
<b>I2</b>	331892	2622449	0.09	9.1
<b>J1</b>	332971	2623452	0.61	3.0
<b>J3</b>	332906	2621652	0.16	13.9
<b>J5</b>	332971	2619461	0.34	3.5
<b>J7</b>	332935	2617323	0.35	10.1
<b>ZZ2-3</b>	330853	2620577	0.56	4.6
<b>ZZ2-5</b>	330899	2620137	2.43	4.7
<b>ZZ2-7</b>	330851	2619670	0.41	10.8
<b>ZZ2-11</b>	330833	2618630	0.60	4.6
<b>ZZ3-2</b>	331071	2620815	0.39	4.0
<b>ZZ3-4</b>	331068	2620313	0.34	5.5
<b>ZZ3-6</b>	331060	2619818	0.34	5.5
<b>ZZ3-12</b>	331021	2618431	0.27	3.3
<b>ZZ3-14</b>	331035	2617966	0.62	4.1
<b>ZZ4-1</b>	331280	2620972	0.52	4.0

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>ZZ4-3</b>	331315	2620566	0.42	5.3
<b>ZZ4-5</b>	331298	2620120	0.52	4.9
<b>ZZ4-7</b>	331267	2619637	1.04	5.9
<b>ZZ4-9</b>	331265	2619173	0.27	6.6
<b>ZZ4-13</b>	331259	2618194	0.16	5.0
<b>ZZ4-15</b>	331249	2617779	0.56	3.3
<b>ZZ5-6</b>	331485	2619831	0.47	4.1
<b>ZZ5-8</b>	331466	2619386	0.36	6.3
<b>ZZ5-12</b>	331429	2618426	0.32	5.0
<b>ZZ5-14</b>	331460	2617964	0.42	4.4
<b>ZZ6-1</b>	331714	2621004	0.67	5.7
<b>ZZ6-3</b>	331703	2620580	0.60	3.7
<b>ZZ6-5</b>	331701	2620109	0.76	5.0
<b>ZZ6-9</b>	331681	2619168	0.46	8.1
<b>ZZ6-13</b>	331611	2618209	0.33	3.8
<b>ZZ6-15</b>	331642	2617716	1.12	5.3
<b>ZZ7-2</b>	331925	2620614	0.70	6.3
<b>ZZ7-4</b>	331833	2620304	0.41	4.1
<b>ZZ7-6</b>	331914	2619910	1.86	4.4
<b>ZZ7-8</b>	331941	2619371	0.23	8.3
<b>ZZ7-12</b>	331931	2618473	0.35	3.4
<b>ZZ7-14</b>	331831	2617920	0.51	4.9
<b>ZZ8-1</b>	332133	2620978	0.63	4.0
<b>ZZ8-3</b>	332117	2620559	0.78	14.9
<b>ZZ8-5</b>	332134	2620067	1.48	20.2
<b>ZZ8-7</b>	332109	2619643	1.79	10.8
<b>ZZ8-9</b>	332120	2619169	1.10	21.8
<b>ZZ8-11</b>	332213	2618617	0.74	8.7
<b>ZZ8-13</b>	332103	2618157	0.40	12.2
<b>ZZ8-15</b>	332033	2617736	1.02	5.6
<b>Ojo de agua</b>	332443	2620362	1.49	25.9
<b>Florida</b>	332413	2619021	1.71	20.9
<b>Escorias2</b>	332775	2618457	0.33	22.3
<b>Bio-26</b>	331970	2617962	0.77	6.9
<b>Bio-27</b>	332008	2617783	2.05	3.2
<b>Bio-28</b>	332444	2618996	1.98	13.8
<b>Bio-29</b>	332496	2618322	1.10	11.0
<b>Bio-30</b>	332946	2618295	0.28	21.2
<b>Bio-31</b>	332876	2617333	1.82	8.8
<b>MF-2</b>	332751	2617728	0.40	8.7
<b>MF-3</b>	332940	2617782	2.85	5.2
<b>MF-4</b>	332981	2618295	0.13	22.3
<b>MF-6</b>	333296	2619181	0.74	3.7
<b>MF-7</b>	332462	2619353	1.96	13.1
<b>MF-8</b>	332451	2618290	1.53	16.4
<b>MF-9</b>	332725	2618290	10.38	7.8
<b>MF-10</b>	332395	2618087	3.47	46.9
<b>MF-12</b>	332461	2618085	6.82	21.6
<b>MF-13</b>	332509	2618155	0.77	36.4
<b>ZZ2-9</b>	330851	2619180	0.69	10.9

**ANEXO V.** Continuación.

Muestra	X	Y	As (CR)	Pb (PbB)
	metros			
<b>ZZ3-8</b>	331037	2619363	3.44	10.4
<b>ZZ3-10</b>	331029	2618889	4.20	11.7
<b>ZZ4-11</b>	331258	2618622	1.23	13.5
<b>ZZ5-10</b>	331474	2618918	0.67	10.7
<b>ZZ6-7</b>	331690	2619645	1.59	6.3
<b>ZZ6-11</b>	331644	2618642	1.90	13.1
<b>ZZ7-10</b>	331955	2618863	2.38	12.4
<b>M1</b>	331290	2618671	3.28	10.9
<b>M2</b>	331594	2618726	0.34	26.2
<b>M4</b>	331576	2618883	4.50	8.7
<b>M5</b>	331696	2618940	2.46	16.9
<b>M6</b>	331739	2618979	6.01	24.3
<b>Bio-24</b>	331319	2618695	2.65	12.3
<b>Bio-25</b>	331814	2618932	3.01	17.7
<b>MF-5</b>	333189	2618832	2.44	37.7
<b>MF-5a</b>	333135	2618831	0.05	48.3
<b>K2</b>	334056	2622424	0.12	2.8
<b>K4</b>	333962	2620649	3.40	6.2
<b>K6</b>	333997	2618264	0.08	18.0
<b>L3</b>	335146	2621608	0.24	10.4
<b>L5</b>	334983	2619465	0.24	16.2
<b>L7</b>	335318	2617293	0.03	13.5
<b>M2</b>	336115	2622370	0.05	3.2
<b>M4</b>	336212	2620633	0.09	4.1
<b>M6</b>	336160	2618566	0.02	5.1
<b>N1</b>	336452	2623388	0.02	2.3
<b>N3</b>	337277	2621870	0.03	2.7
<b>N5</b>	337175	2619391	0.06	3.6
<b>N7</b>	336855	2617094	0.01	4.6
<b>O2</b>	336722	2622754	0.01	2.4
<b>O4</b>	338327	2620569	0.03	2.3
<b>O6</b>	337096	2618186	0.01	3.4
<b>P1</b>	339185	2623330	0.01	2.4
<b>P3</b>	339018	2621512	0.02	2.4
<b>P5</b>	339126	2619256	0.02	2.4
<b>P7</b>	339069	2617195	0.01	3.3
<b>Agua Buena</b>	338255	2622546	0.67	2.3
<b>LP1</b>	337364	2618552	0.90	13.7
<b>LP3</b>	337238	2618449	1.75	11.7
<b>AC Carbonera</b>	335459	2618968	0.29	23.0
<b>Carb 1</b>	335504	2618967	0.09	8.6
<b>Carb 2</b>	335169	2618860	1.04	8.7
<b>Carb 3</b>	334180	2618099	0.11	17.3
<b>Carb 4</b>	335056	2617634	0.27	12.8
<b>Carb 5</b>	335138	2617928	1.61	20.6
<b>Carb 6</b>	335469	2617823	0.87	14.5
<b>CB1</b>	338745	2618857	0.05	2.6
<b>CB2</b>	338784	2618869	0.04	2.5
<b>CB3</b>	338915	2618892	0.05	2.5
<b>Bio-32</b>	335112	2617615	6.72	22.1

**ANEXO VI.** Resumen de resultados de estimación de dosis de exposición y cociente de riesgo (CR) para Cd, Cu y Zn.

**Estimación del cociente de riesgo por exposición a cadmio**

Area <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad gástrica <sup>2</sup> (%)	Conc. Cd (mg/Kg)			Dosis estimada (µg/kg/día)			Cociente de riesgo Dosis/RfD <sup>3</sup>		
		Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max
VP	81.6	2.7	21.6	273.6	0.005	0.038	0.482	0.0048	0.0380	0.4822
CRM	89.3	6.0	9.0	16.0	0.012	0.017	0.031	0.0116	0.0174	0.0309
NC	77.0	3.0	6.0	9.0	0.005	0.010	0.015	0.0050	0.0100	0.0150
AR-1	71.5	3.0	14.0	174.0	0.005	0.022	0.269	0.0046	0.0216	0.2687
MJ	73.4	14.0	39.0	68.0	0.022	0.062	0.108	0.0222	0.0618	0.1078
MF	84.1	0.2	14.0	120.0	0.000	0.025	0.218	0.0004	0.0254	0.2180
AR-2	62.6	1.0	10.0	40.0	0.001	0.014	0.054	0.0014	0.0135	0.0541
Todo el sitio	79.2	0.2	16.0	374.0	0.000	0.027	0.640	0.0003	0.0274	0.6398

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados promedio obtenidos por el método PBET.

<sup>3</sup> Dosis de referencia (RfD)=  $1 \times 10^{-3}$  mg/kg/día (daño renal).

**Estimación del cociente de riesgo por exposición a cobre**

Área <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad gástrica <sup>2</sup> (%)	Conc. Cu (mg/Kg)			Dosis estimada (µg/kg/día)			Cociente de riesgo Dosis/MRL <sup>3</sup>		
		Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max
VP	27.3	50	757	7200	0.03	0.45	4.25	0.003	0.045	0.425
CRM	24.4	151	408	1288	0.08	0.22	0.68	0.008	0.022	0.068
NC	35.5	75	177	399	0.06	0.14	0.31	0.006	0.014	0.031
AR-1	34.9	87	367	1155	0.07	0.28	0.87	0.007	0.028	0.087
MJ	35.3	294	1182	785	0.22	0.90	0.60	0.022	0.090	0.060
MF	29.4	16	206	772	0.01	0.13	0.49	0.001	0.013	0.049
AR-2	34.6	25	158	696	0.02	0.12	0.52	0.002	0.012	0.052
Todo el sitio	30.2	16	266	7200	0.01	0.17	4.70	0.001	0.017	0.470

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados promedio obtenidos por el método PBET.

<sup>3</sup> Nivel de mínimo riesgo (MRL)=  $1 \times 10^{-2}$  mg/kg/día (efectos gastrointestinales). Fuente: ATSDR (<http://www.atsdr.cdc.gov/mrls.html#bookmark02>).

**ANEXO VI.** Continuación.

**Estimación del cociente de riesgo por exposición a zinc**

Área <sup>1</sup>	Bioaccesibilidad gástrica <sup>2</sup> (%)	Conc. Zn (mg/Kg)			Dosis estimada (µg/kg/día)			Cociente de riesgo Dosis/RfD <sup>3</sup>		
		Min	Media	Max	Min	Media	Max	Min	Media	Max
VP	38.6	80	1173	12971	0.07	0.98	10.81	0.0002	0.0033	0.0360
CRM	45.7	230	436	822	0.23	0.43	0.81	0.0008	0.0014	0.0027
NC	25.9	95	383	618	0.05	0.21	0.35	0.0002	0.0007	0.0012
AR-1	49.5	107	732	6660	0.11	0.78	7.12	0.0004	0.0026	0.0237
MJ	49.3	339	3180	1869	0.36	3.39	1.99	0.0012	0.0113	0.0066
MF	30.7	26	2018	325	0.02	1.34	0.22	0.0001	0.0045	0.0007
AR-2	40.0	77	2128	408	0.07	1.84	0.35	0.0002	0.0061	0.0012
Todo el sitio	39.4	26	763	12971	0.02	0.65	11.04	0.0001	0.0022	0.0368

<sup>1</sup> VP=Villa de la Paz; CRM=Col. Real de Minas; NC=El Nuevo Carmen; AR-1=Área rural al W de Matehuala; MJ=Área impactada por residuos de mina al N de Matehuala; MF=Área de Matehuala impactada por emisiones de la fundición; AR-2=Área rural al E de Matehuala.

<sup>2</sup> Resultados promedio obtenidos por el método PBET.

<sup>3</sup> Dosis de referencia (RfD)= 0.3 mg/kg/día (efectos hematológicos).

**ANEXO 7.** Archivo fotográfico de áreas identificadas como prioritarias de restauración de suelos contaminados en los diferentes sitios estudiados

**SITIO: VILLA DE LA PAZ**



1. Terreros abandonados y escuela en el margen SW. Se observan caminos no pavimentados.



2. Terreros abandonados en cauce de arroyo en el margen W.



3. Residuos mineros históricos abandonados dentro del poblado.



4. Depósitos de jales vistos desde el poblado.



5. Área impactada por derrames de jales al S de los depósitos y a un costado del panteón municipal.



6. Camino impactado por derrames de jales al S de los depósitos y a un costado del panteón municipal.

## ANEXO 7. Continuación



7. Área no pavimentada a un costado del depósito de residuos mineros históricos abandonados dentro del poblado.



8. Camino no pavimentado a un costado de depósito de residuos mineros históricos abandonados dentro del poblado .



9. Área no pavimentada en el centro del poblado.



10. Camino empedrado en el centro del poblado.



11. Camino empedrado en el centro del poblado.



12. Camino no pavimentado en el centro del poblado.

## ANEXO 7. Continuación



13. Área de recreación en el centro del poblado.



14. Área de recreación en el margen E del poblado.



15. Área de recreación en el margen E del poblado.



16. Área pavimentada en el centro del poblado.



17. Área pavimentada en el centro del poblado.



18. Área pavimentada en el centro del poblado.

## ANEXO 7. Continuación



19. Área rural en el margen W del poblado.



20. Área rural en el margen NW del poblado.



21. Área rural en el margen NW del poblado.



22. Área rural en el margen NE del poblado.

**ANEXO 7. Continuación**

**SITIO: COLONIA REAL DE MINAS**



1. Área no pavimentada en el centro de la colonia.



2. Área de recreación en el margen S de la colonia.



3. Área de recreación en el margen SE de la colonia.



4. Escuela en el centro de la colonia.



5. Área pavimentada en el centro de la colonia.



6. Área pavimentada en el centro de la colonia.

## ANEXO 7. Continuación

### SITIO: EL NUEVO CARMEN



1. Área de recreación en la comunidad San Antonio de las Trojes localizada en el margen N del sitio El Nuevo Carmen.



2. Depósitos de jales abandonados en el margen S del sitio El Nuevo Carmen.

### SITIO: ÁREA RURAL 1



1. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



2. Aspecto de la cubierta vegetal en área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.

## ANEXO 7. Continuación



3. Aspecto de la cubierta vegetal en área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



4. Aspecto de la cubierta vegetal en área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



5. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz. Se observa evidencia de oxidación de los sulfuros.



6. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz. Se observa evidencia de oxidación de los sulfuros.

**ANEXO 7. Continuación**

**SITIO: MATEHUALA JALES**



1. Área no pavimentada en el margen W de Matehuala.



2. Escuela en el margen NW de Matehuala.



3. Área no pavimentada en el margen NW de Matehuala.



4. Terreno baldío en el margen NW de Matehuala.



5. Área en el margen NW de Matehuala donde se removió la cubierta vegetal para la construcción de casas.



6. Suelos en el margen NW de Matehuala impactados por jales arrastrado por el arroyo La Paz .

## ANEXO 7. Continuación



7. Área en el margen NW de Matehuala donde se removió la cubierta vegetal para la construcción de casas.



8. Suelos en el margen N de Matehuala impactados por jales arrastrado por el arroyo La Paz .

## SITIO: MATEHUALA FUNDICIÓN



1. Antiguas instalaciones de la fundición de Pb en el margen N de Matehuala.



2. Aspecto de la vegetación que se ha desarrollado en las antiguas instalaciones de la fundición de Pb en el margen N de Matehuala.

## ANEXO 7. Continuación



3. Antiguas instalaciones de la fundición de Pb en el margen N de Matehuala en donde se identificaron residuos metalúrgicos con elevadas concentraciones de EPT.



4. Unidad habitacional localizada al E de las antiguas instalaciones de la fundición de Pb.



5. Unidad habitacional localizada a NE de las antiguas instalaciones de la fundición de Pb.



6. Terreno no urbanizado al S de las antiguas instalaciones de la fundición de Pb.



7. Terreno no urbanizado al N de las antiguas instalaciones de la fundición de Pb.

## ANEXO 7. Continuación

### SITIO: ÁREA RURAL 2



1. Suelo impactados por jales arrastrados por el arroyo La Paz en el margen W del sitio.



2. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



3. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



4. Área impactada por jales arrastrados por el arroyo La Paz.



5. Aspecto de la cubierta vegetal de área contaminada en el margen N del sitio .



6. Aspecto de la cubierta vegetal de área contaminada en el margen N del sitio .